И. И. Мороз,
М. С. Комская, М. Г. Сивчикова

СПРАВОЧНИК
по фарфоро-фаянсовой промышленности

Том I



Москва «Легкая индустрия» 1976

6П7.3
М80

УДК 666.5/.6(031)

Рецензент *Д. Я. Бойко*

Мороз И. И., Комская М. С., Сивчикова М. Г.

М80 Справочник по фарфоро-фаянсовой промышленности. Т. 1. М., «Легкая индустрия», 1976.

296 с. с ил.

В справочнике приведены классификация изделий тонкой керамики, физико-технические свойства изделий, дана характеристика сырья и вспомогательных материалов, применяемых для производства изделий (фарфор, фаянс, майолика, изделия из низкоспекающихся и тонкокерамических масс); сведения, необходимые для контроля сырья и материалов.

Справочник предназначен для инженерно-технических работников предприятий фарфоро-фаянсовой промышленности, научно-исследовательских и проектных организаций и может быть полезен студентам вузов и учащимся техникумов.

М $\frac{31405 - 060}{036(01) - 76}$ 60 — 76 6П7.3

Иван Иванович Мороз, Мариам Самсоновна Комская, Мария Георгиевна Сивчикова

СПРАВОЧНИК ПО ФАРФОРО-ФАЯНСОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Том 1

Редакторы: *Калашникова Л. Б., Ермакова Л. В.*
Художественный редактор *Овчинникова Л. К.*
Переплет художника *Калиткина А. Н.* Техн. редактор *Попова Л. Ф.*
Корректор *Родичева Т. М.*

Сдано в набор 24/VI 1976 г. Подписано к печати 26/X 1976 г. Т-15529.
Формат 60 × 90 1/16. Бумага типографская № 3. П. л. 18,5. Уч.-изд. л. 24,26
Тираж 5000 экз. Зак. № 1066. Цена 1 р. 42 к. Изд. № 2511

Издательство «Легкая индустрия», 103031, Москва, Кузнецкий мост, 22

Ленинградская типография № 6 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
193144, Ленинград, С-144, ул. Моисеенко, 10

ВВЕДЕНИЕ

В соответствии с решениями XXV съезда КПСС в десятой пятилетке перед фарфоро-фаянсовой промышленностью поставлены большие задачи по увеличению выпуска изделий, повышению качества посуды, расширению и обновлению ассортимента изделий. В 1980 г. выпуск посуды по сравнению с выпуском ее в 1975 г. возрастет на 58,5%.

Справочная литература по производству фарфоровых, фаянсовых и других тонкокерамических изделий за последнее десятилетие не издавалась, несмотря на то что в фарфоро-фаянсовой промышленности произошли большие изменения как в технологии производства, так и в техническом оснащении. Отсутствие специальной литературы по технологии производства тонкой керамики, освещающей новые научные решения и обобщающей передовой опыт отечественной и зарубежной промышленности, отрицательно сказывается на информации инженерно-технических работников проектных, научно-исследовательских организаций и промышленных предприятий.

Выпуск изделий предприятиями фарфоро-фаянсовой промышленности

Год	Выпуск продукции	
	млн. шт.	тыс. т
1970	601,1	142,8
1971	661,2	158,7
1972	745,6	180,0
1973	833,3	203,1
1974	926,2	221,2
1975	1060,0	—

При создании справочника авторы пытались учесть сложность и многообразие технологических операций, выполняемых в производстве керамических изделий, широкий ассортимент используемых основных сырьевых и вспомогательных материалов, а также изделий и особенности изготовления каждого вида изделий.

В настоящее время фарфоровые, фаянсовые и другие тонкокерамические изделия производятся на 47 заводах страны. Производительность труда на предприятиях фарфоро-фаянсовой промышленности неуклонно растет, повышается качество изделий и улучшается их внешний вид. Только за годы девятой пятилетки объем производства посуды увеличился на 92,9% при среднегодовом приросте 81,4 млн. изделий (см. таблицу).

Кроме того, введены в действие новые производственные мощности, в том числе за счет строительства новых заводов, расширения и реконструкции действующих. Построены и введены в действие новые фарфоровые заводы во Владивостоке, Богдановичах, Бугульме, Дружковке, реконструированы и расширены заводы в Ташкенте, Коростене, Барановке и других городах.

Быстрыми темпами осуществляется техническое перевооружение отрасли. Увеличилось число поточно-механизированных линий, полуавтоматов, туннельных, конвейерных и рольганговых печей, создано шесть комплексно-механизированных предприятий и 48 цехов и участков. Перечень фарфоровых, фаянсовых и майоликовых заводов страны дан в приложении 1.

Для составления справочника использованы результаты научно-исследовательских работ последних лет, сведения об основном сырье и практический опыт, накопленный фарфоро-фаянсовой промышленностью. Использованы также отечественные стандарты и технические условия на сырье, материалы и методы испытаний и нормы расхода сырья и вспомогательных материалов.

Глава 2 написана докт. техн. наук проф. И. И. Морозом, главы 3—7, 10—12 и приложения — канд. техн. наук М. С. Комской, главы 1, 8 и 9 — канд. техн. наук М. Г. Сивчиковой.

Авторы выражают благодарность рецензенту Д. Я. Бойко за ценные замечания, сделанные при рецензировании книги, а также проф. А. А. Круглицкому за помощь при составлении справочника.

Замечания по книге просьба посылать по адресу: 103031, Москва, Кузнецкий мост, 22, изд-во «Легкая индустрия».

РАЗДЕЛ I

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ИЗДЕЛИЯХ ИЗ ФАРФОРОВЫХ, ФАЯНСОВЫХ, МАЙОЛИКОВЫХ, ТОНКОКАМЕННЫХ, НИЗКОСПЕКАЮЩИХСЯ И ДРУГИХ ТОНКОКЕРАМИЧЕСКИХ МАСС

Глава 1

КЛАССИФИКАЦИЯ ИЗДЕЛИЙ ТОНКОЙ КЕРАМИКИ

В настоящее время фарфоровые, фаянсовые, майоликовые и другие тонкокерамические изделия производятся в восьми союзных республиках (см. таблицу). Выпуск изделий фарфоро-фаянсовой промышленности постоянно увеличивается и составляет в настоящее время более 1000 млрд. шт. изделий.

Сравнительная характеристика выпуска фарфоро-фаянсовых изделий

Республика	Удельный вес в общем выпуске, %	
	1970 г.	1974 г.
РСФСР	55,3	51,3
Украинская ССР	35,5	36,4
Белорусская ССР	0,4	0,4
Латвийская ССР	4,6	3,7
Азербайджанская ССР	1,8	3,5
Армянская ССР	0,8	0,6
Узбекская ССР	1,5	3,5
Казахская ССР	0,1	0,6

К тонкой керамике относятся изделия, имеющие спекшийся или мелкопористый черепок однородной плотной структуры.

Согласно классификации, основанной на разделении керамических материалов по структуре и физико-техническим свойствам обожженного черепка, все тонкокерамические изделия бытового назначения разделяются на два основных класса:

изделия с плотным спекшимся черепком, не пропускающим жидкости и газы, с белым или равномерно окрашенным черепком с раковистым изломом;

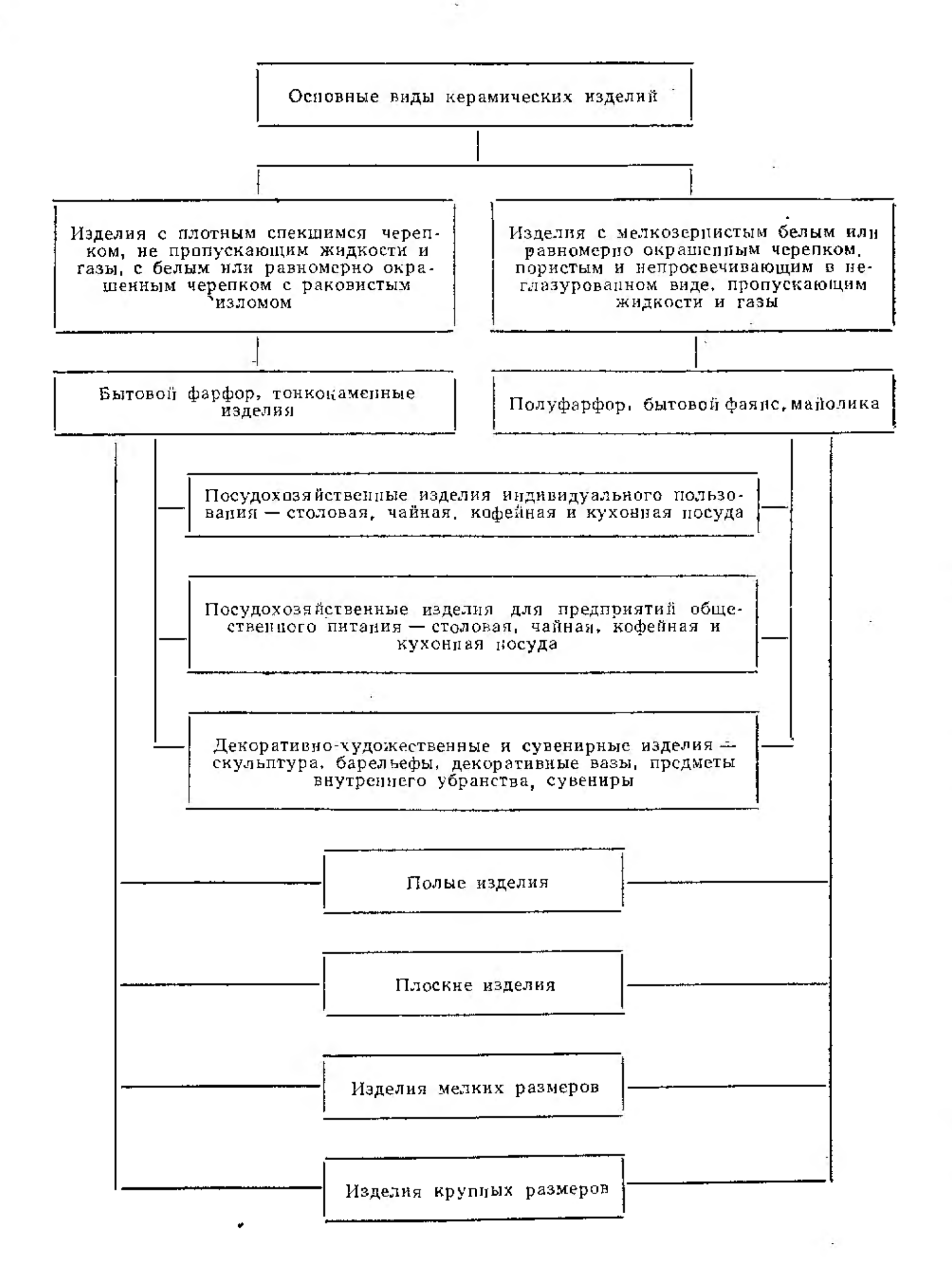
изделия с мелкозернистым, белым или равномерно окрашенным черепком, пористым и непросвечивающим в неглазурованном виде, пропускающим жидкости и газы.

Классификация керамических изделий представлена на схеме.

Для всех тонкокерамических изделий характерны общность способов приготовления масс и глазурей, оформления изделий, оборудования и сырьевых материалов.

Характерной особенностью, отличающей изделия тонкой керамики от изделий грубой керамики, являются однородность и равномерность структуры черепка и тщательность отделки поверхности, что обусловливается потребительскими и эстетическими требованиями, предъявляемыми к этому виду продукции, а также высокая механическая прочность, термостойкость и устойчивость к химическим воздействиям.

П л о т н ы е с п е к ш и е с я и з д е л и я имеют блестящий излом, гладкую поверхность, при ударе издают чистый звук. Пористость их составляет менее 5%, водопоглощение — не более 3%. Спекшиеся изделия могут быть глазурованными и неглазурованными.



Фарфор, относящийся к плотным спекшимся изделиям, разнообразен по химическому составу и назначению. Отличительными признаками фарфора являются тонкий черепок, белый цвет, просвечиваемость, отсутствие открытой пористости, высокая прочность, термостойкость и устойчивость к химическим воздействиям, кроме плавиковой кислоты. Все эти признаки определяются составом исходного сырья, соотношением компонентов и условиями его переработки. Фарфоровые изделия изготавливают из тонких смесей каолина, кварца, полевого шпата и других алюмосиликатов. Для повышения пластических свойств фарфоровой массы часть каолина иногда заменяют беложгущейся огнеупорной высокопластичной глиной или бентонитом. В процессе обжига формируется структура фарфора, определяющая его основные показатели и свойства.

В зависимости от состава массы и температуры обжига различают твердый фарфор, обжигаемый при температуре 1380—1420° С и выше, и мягкий фарфор, температура обжига которого ниже 1350° С.

По сравнению с мягким твердый фарфор содержит больше каолина и меньше полевого шпата.

Твердый фарфор характеризуется коэффициентом кислотности 1,1—1,3.

Мягкий фарфор, у которого коэффициент кислотности равен 1,68—1,75, делят на полевошпатовый, низкотемпературный (высокополевошпатовый), фриттовый, костяной и др. Мягкий фарфор с коэффициентом кислотности, приближающимся к 2,0, считается хрупким.

Костяной фарфор изготавливают из масс, содержащих костяную золу, фосфорнокислый кальций и другие фосфорсодержащие соединения.

Фриттовый фарфор содержит щелочные легкоплавкие фритты, сплавленные из песка, соды, поташа, селитры, гипса и других материалов.

В соответствии с ОСТ 17-84—71, ОСТ 17-9—70, МРТУ 17-716—69, МРТУ 17-543—67 и другими фарфоровые изделия должны иметь спекшийся черепок, покрытый бесцветной прозрачной глазурью. Допускается изготовление изделий со специально окрашенным черепком, а также покрытых цветной глазурью с равномерным оттенком. Белизна изделий, в том числе тонкостенных, в соответствии с действующими стандартами регламентируется от 55 до 68%.

Изделия могут изготавливаться гладкими или с рельефом, с ровным или фигурным краем, декорированными надглазурными и подглазурными керамическими красками, деколью, люстрами, препаратом золота и др.

При толщине 2,5 мм черепок должен быть просвечиваемым; водопоглощение черепка должно быть не более 0,2%, термостойкость — не менее 8 теплосмен.

Низкотемпературный фарфор изготавливается из низкоспекающейся массы и покрывается белой глухой циркониевой глазурью. Основными компонентами для его изготовления служат каолин, бентонит, пегматит, глинозем, доломит и другие материалы. Отличительной особенностью низкотемпературного фарфора является спекшийся черепок с водопоглощением до 0,5%, термостойкостью не менее 10 теплосмен, пределом прочности при изгибе 58,86 МПа. Обжигается этот фарфор однократно при температуре 1160—1180° С.

Для **тонкокаменных изделий** характерен белый или окрашенный плотный спекшийся непросвечивающийся черепок, покрытый или не покрытый прозрачной, цветной или глухой глазурью. Тонкокаменные изделия имеют гладкую поверхность, в изломе блестят, при ударе издают чистый звук. Пористость по водопоглощению их должна быть не более 4%, термостойкость — не менее 7 теплосмен. Тонкокаменные изделия декорируются ангобами, подглазурными красками, солями цветных металлов, цветными глазурями и др. Допускается применение матовых и специальных глазурей, а также частичное или полное отсутствие глазури на поверхности изделий.

Поверхность посудохозяйственных изделий должна быть покрыта бессвинцовыми глазурями.

Наряду с высокой механической прочностью и устойчивостью к химическим воздействиям тонкокаменные изделия обладают значительной термостойкостью и жароупорностью, вследствие чего широко используются в качестве кухонной

и жаростойкой посуды, тары для консервирования и для хранения пищевых продуктов.

Жароупорные изделия имеют блестящий излом, гладкую поверхность, при ударе издают чистый звук, пористость их по водопоглощению не более 3%. Термостойкость жароупорных изделий составляет более 15 теплосмен (нагревание изделий до температуры 300—350° С и мгновенное охлаждение их в струе холодного воздуха). Для изготовления тонкокаменных и жароупорных (иначе термостойких) изделий используют легкоплавкие, тугоплавкие и огнеупорные глины с добавлением каолина, кварцевого песка, силиманита, полевого шпата, перлита, нефелина, талька и др.

Пористые изделия имеют в изломе шероховатую поверхность, непрозрачны, при ударе издают глухой звук. Такие изделия пропускают жидкости до 8—20% по массе, или 15—35% по объему.

Пористые изделия могут быть белыми или окрашенными, покрыты бесцветными прозрачными или цветными глухими глазурями, декорированы подглазурными и надглазурными красками, ангобами, растворами солей цветных металлов и др.

Изделия из полуфарфора характеризуются белым или окрашенным плотным полуспекшимся черепком, покрытым прозрачной или цветной глазурью, который по составу и температуре обжига занимает промежуточное положение между фарфором и твердым или полевошпатовым фаянсом. Пористость по водопоглощению полуфарфоровых изделий составляет 3—8%.

Фаянсовые изделия отличаются белым или светлоокрашенным черепком, покрытым прозрачной, глухой или цветной легкоплавкой глазурью, которая делает его непроницаемым для жидкостей и газов. Декорируются фаянсовые изделия надглазурными и подглазурными красками, растворами солей цветных металлов, ангобами, препаратом золота и др. Посуда может изготавливаться гладкой или рельефной, с ровным или фигурным краем.

По своим физико-техническим и гигиеническим свойствам фаянс значительно уступает полуфарфору и в особенности фарфору. Фаянсовые изделия выдерживают не менее 7 теплосмен, водопоглощение их составляет 9—12%.

Для изготовления фаянсовых изделий используют беложгущиеся пластичные огнеупорные глины, каолин и кварцевые материалы с добавлением полевого шпата или углекислых минералов, например, мела, извести, доломита и др.

Фаянсовые изделия делят в зависимости от состава на твердый, глиняный и известковый (мягкий) фаянс.

Майоликовые изделия характеризуются окрашенным пористым черепком, покрытым прозрачной цветной или глухой глазурью. Декорируются майоликовые изделия преимущественно цветными глазурями и ангобами. Сырьем для их изготовления служат преимущественно небеложгущиеся легкоплавкие и тугоплавкие глины высокой и средней пластичности, содержащие примеси карбоната кальция и отощенные песком. Майоликовые массы содержат также шамот и плавни — перлит, нефелин и другие, способствующие повышению их потребительских свойств.

К этому виду керамической продукции относится широкий ассортимент хозяйственной посуды — миски, кувшины, молочники, масленки, кружки, хлебницы, вазы для фруктов, наборы для молока, кваса, вареников и другие, а также предметы декоративно-художественного назначения (вазы для цветов, настенные блюда, настольные лампы, пепельницы, скульптура и др.). Хозяйственную посуду покрывают изнутри бессвинцовыми глазурями, а изделия декоративного назначения — свинцовыми, малосвинцовыми и бессвинцовыми глазурями. Пористость майолики по водопоглощению не должна превышать 15%, термостойкость — не менее 4 теплосмен.

Широкое распространение получила так называемая фаянсовая майолика, состоящая из фаянсовой массы с рельефным рисунком и покрытая прозрачными или цветными глазурями или декорированная керамическими красками. Такая майолика выпускается фаянсовым заводом имени М. И. Калинина в Конакове.

Глава 2
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ И ПОТРЕБИТЕЛЬСКИЕ СВОЙСТВА ИЗДЕЛИЙ

Качество тонкокерамических изделий определяется разнообразием свойств, зависящих от химического и минералогического составов исходного сырья, состава массы, фазового строения керамических материалов, технологических особенностей производства (рис. 2.1).

Качество изделий характеризуется физико-химическими, физическими, механическими, теплофизическими, электрофизическими, эстетическими и потребительскими свойствами.

Физико-технические свойства определяют область целесообразного применения изделий. Эти свойства определяют различными методами.

Показатели качества изделий столовой и чайной посуды из фарфора регламентируются ОСТ 17-84—71, из фаянса — ОСТ 306—72.

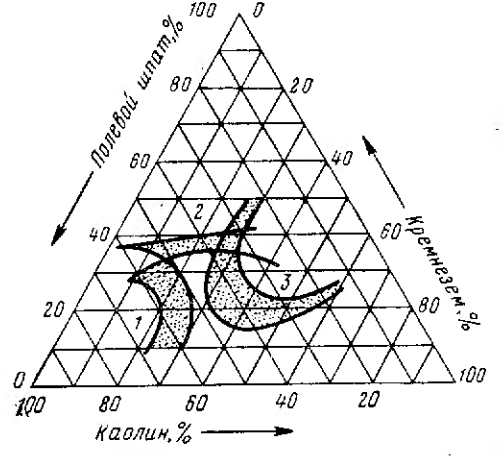


Рис. 2.1. Зависимость свойств фарфора от состава массы:

1 — зона повышенной теплостойкости; *2* — зона повышенной электрической прочности; *3* — зона высокой механической прочности

Физико-химические свойства

Физико-химические свойства характеризуют состояние материала изделий, его структуру, химический и фазовый состав черепка, переходного (контактного) слоя и глазури.

Структура и текстура черепка. Структура — это особенность строения материала. Она определяется размером зерен, формой, распределением, направлением и контактом между зернами (частицами), количеством и качеством фазового состава, пористостью.

Текстура — особенность взаимного расположения элементов структуры материала. Высокая однородность черепка способствует повышению его физико-технических свойств.

Структура черепка изделий, сформированная в результате пиросиликатных процессов и спекания при обжиге, представляет собой сложную гетерогенную систему, состоящую из стекловидной, кристаллической и газовой фаз. Количественное соотношение этих фаз представляет собой фазовый состав черепка изделий, определяющий его физико-технические свойства.

Кристаллическая фаза твердого фарфора состоит в основном из муллита и зерен непрореагировавшего кварца и в меньшей мере — из непрореагировавшего остатка каолинита и вновь образовавшегося кристобалита, составляя 45—60% объема, в том числе 15—30% муллита, 6—10% метакристобалита, 8—10% непрореагировавшего кварца (рис. 2.2).

В фарфоре, в массе которого полевой шпат заменен перлитом или «фарфоровым камнем» (японский фарфор), содержание кристобалита составляет примерно 15% (рис. 2.3).

Полевой шпат, являясь основным стеклообразующим элементом, растворяет твердые фазы и связывает частицы высокоплавких кристаллических фаз — кварца и каолинитового остатка, способствуя диффузионным процессам и росту размеров кристаллов муллита при одновременном уплотнении черепка (рис. 2.4).

Твердый фарфор, обожженный при температуре 1350—1400° С, характеризуется плотной структурой с хорошо выраженной муллитизацией. Поверхность твердой фазы равномерно покрыта круговыми возвышениями диаметром до 35 нм.

В фаянсовом черепке, который имеет менее однородную и пористую структуру, четко различаются глинистое вещество, измененное в результате обжига, кварц и отдельные участки с кристаллами муллита.

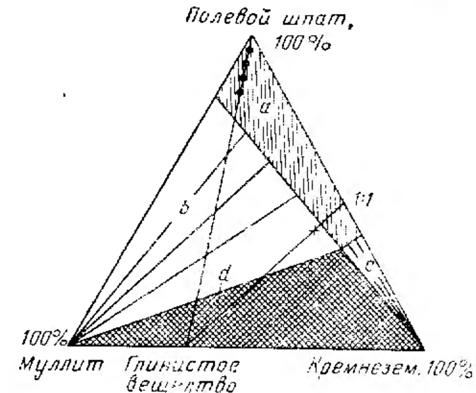


Рис. 2.2. Соотношение различных фаз в фарфоре, обожженном при температуре 1400° С:

a — область стекол; *b* — стекло + муллит; *c* — стекло + кристобалит; *d* — стекло + муллит + +кристобалит; ◆—◆—◆ — растворимость глинистого вещества в чистом полевом шпате; —×—×— — растворимость глинистого вещества в кварцполевошпатовых смесях (1 : 1); × — насыщение глинистого вещества (выделение муллита)

Содержание кварца, сохранившегося нерастворенным (остаточный) в расплаве полевого шпата, колеблется в изделиях из фарфора от 8 до 5%, в изделиях из низкообожженного фарфора — от 13 до 24%, в изделиях из фаянса — от 18 до 27%. В изделиях из майолики кварц сохраняется в том количестве, в каком был введен в массу.

Зерна остаточного кварца в основном имеют диаметр от 2—25 до 90—200 мкм.

Поверхность зерен кварца разъедена расплавом полевого шпата, оплавлена и покрыта трещинами (рис. 2.5). Ширина каймы оплавления зависит от температуры обжига и активности расплава и составляет 2—5 мкм в изделиях из фарфора и 1—1,5 мкм — в изделиях из фаянса. В изделиях из майолики такая кайма не образуется.

Остаточный кварц (при содержании 22—28%) повышает прочность изделий, в больших количествах резко снижает термостойкость фарфора, так как обладает более высоким коэффициентом термического расширения, чем стекловидная фаза.

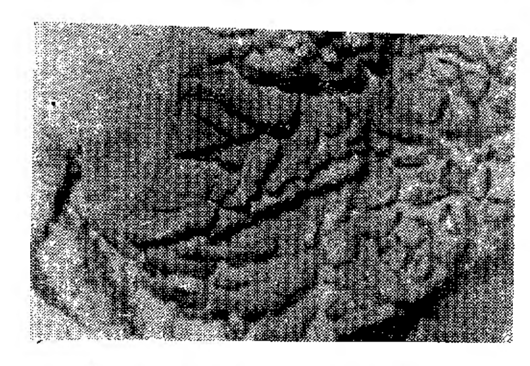


Рис. 2.3. Зерно кварца, перерождающееся в кристобалит (×16000)

Зерна кварца диаметром более 10—30 мкм могут терять часть прочности в результате полиморфных превращений (рис. 2.6) и растрескиваться под действием напряжений. Эти напряжения достигают максимума, когда радиус зерен кварца в 3 раза больше толщины растворенного слоя. В таких условиях растворяется около 70% кварца, первоначально содержащегося в массе.

С повышением температуры и длительности выдержки при обжиге содержание кварца в фарфоре снижается, а стекломуллита возрастает (рис. 2.7). По мере растворения кварца в стекловидной фазе содержание муллита в ней снижается.

С т е к л о в и д н а я ф а з а в керамических материалах характеризуется твердостью, жесткостью и хрупкостью. Для структурно чистой стекловидной фазы свойственно хаотичное расположение структурных элементов, что придает ей большую изотропность. Представляя собой переохлажденную жидкость, стекловидная фаза не имеет четко выраженной температуры плавления. Ей присущи все свойства, характерные для стеклообразного состояния вещества: изотропность свойств, отсутствие двойного лучепреломления, избыточный запас внутренней энергии, способность к обратимому твердению при переходе из жидкого состояния в твердое. Застывшая стекловидная фаза приобретает хрупкость при вязкости более 10^{13} Па·с, т. е. при переходе в твердое состояние. Стекловидная фаза фарфора, например, состоит, %: SiO_2 — 70—80; Al_2O_3 — 8—16; $K_2O + Na_2O$ — 8—12.

В фарфоровом черепке основной непрерывной фазой, в которой диспергированы другие фазы, является стекловидная, в фаянсовом — глинистое вещество, образующее кристаллический скелет черепка, в котором диспергированы другие фазы.

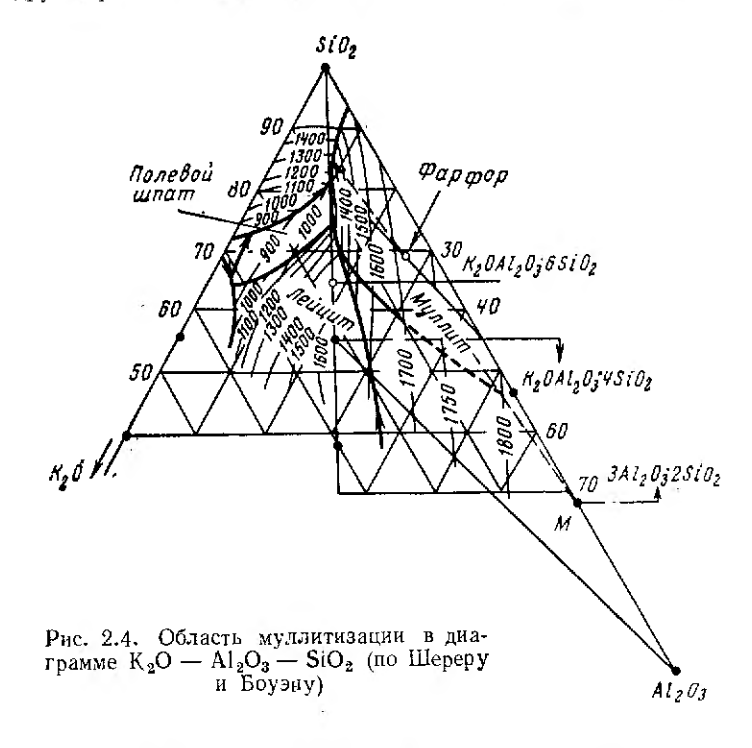


Рис. 2.4. Область муллитизации в диаграмме K_2O — Al_2O_3 — SiO_2 (по Шереру и Боуэну)

В фаянсовом черепке стекловидная фаза распределяется между кристаллами в виде тончайших пленок, обеспечивая прочную связь их.

Структурно-стекловидная фаза фарфора представляет собой массу, проросшую мелкими субмикроскопическими кристаллами муллита. На участках расположения расплава полевого шпата диаметр игольчатых кристаллов муллита достигает 10—12 мкм, на единичных участках — до 20—40 мкм. Муллит располагается в виде густой сетки (рис. 2.8) и реже — в виде шагрени. На долю кристаллов муллита в структуре фарфора приходится 15—30%.

Содержание стекломуллитовой фазы в мягком фарфоре достигает 85%, в твердом фарфоре и электрофарфоре — 60%, в химически стойком — 45%. Стекломуллитовая фаза в фарфоре особенно быстро возрастает при температуре 1250—1370° С.

В отличие от муллита, наблюдаемого в фарфоре, кристаллы муллита в фаянсовом черепке настолько тонкодисперсны, что выявляются только рентгеноструктурным анализом.

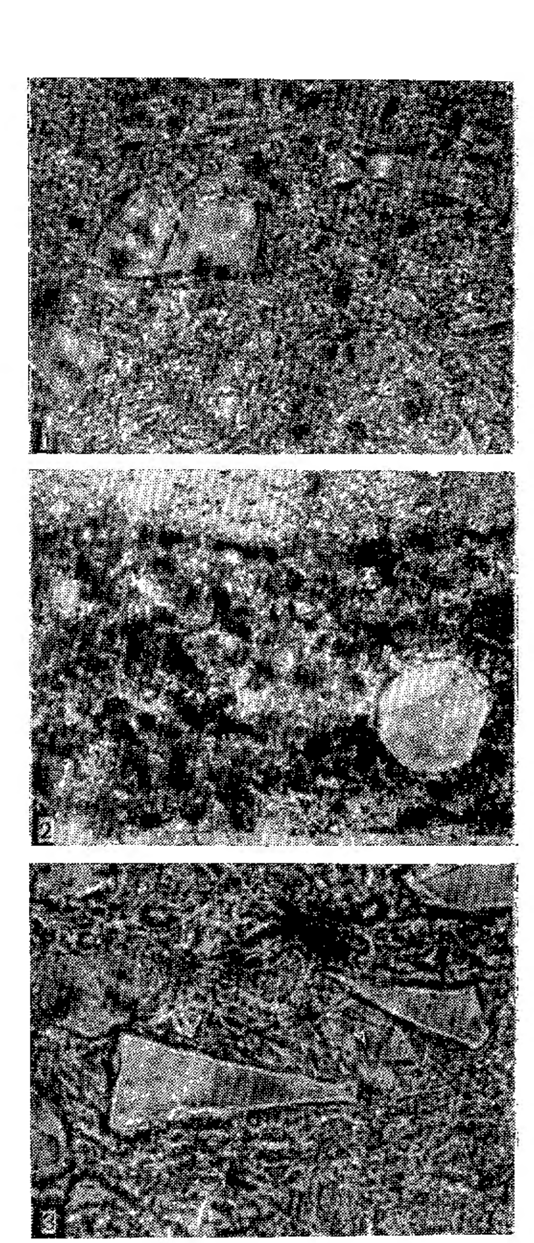
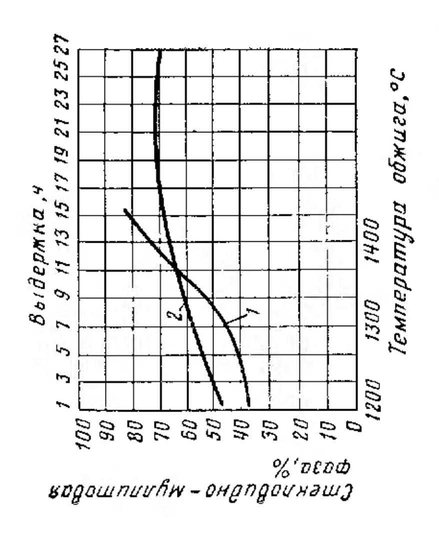


Рис. 2.5. Зерна остаточного кварца:

1 — в фарфоре (×16000); *2* — в фаянсе (×1600); *3* — в низкотемпературном фарфоре (×600)



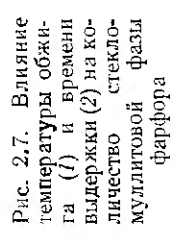


Рис. 2.7. Влияние температуры обжига (*1*) и времени выдержки (*2*) на количество стекло-муллитовой фазы фарфора

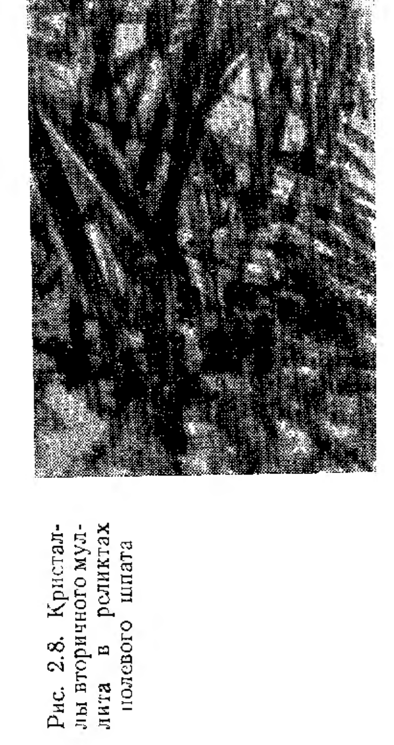


Рис. 2.8. Кристаллы вторичного муллита в реликтах полевого шпата

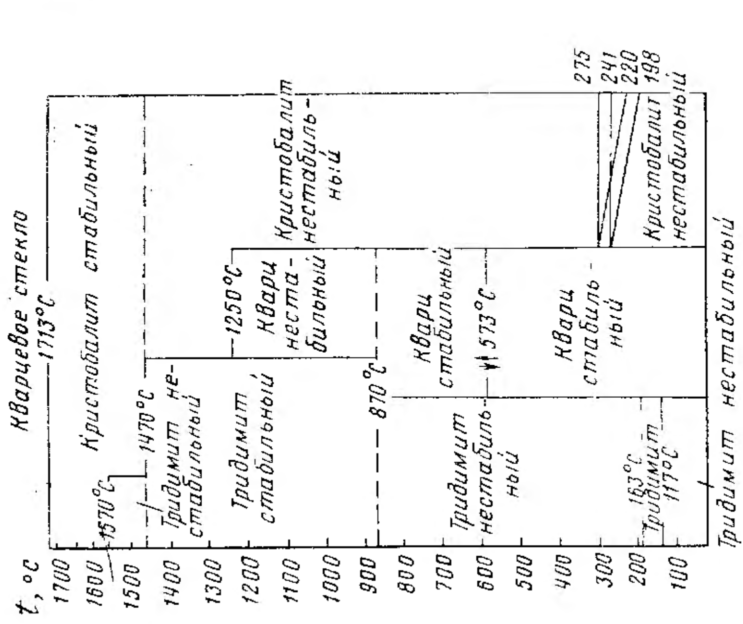


Рис. 2.6. Модификационные изменения кварца

В тонкокаменных изделиях и в изделиях, обжигаемых при температуре 1100—1200° С, структура плотная, однако муллитизация выражена слабее, чем в изделиях из фарфора. Муллит в основной массе мелкий, субмикроскопический. Игольчатые кристаллы муллита длиной 5—10 мкм представлены реже и только на участках полевого шпата — в виде шагрени и густого войлока.

Содержание стекломуллитовой фазы колеблется от 74 до 84%.

В майоликовых изделиях, обжигаемых при температуре 950—1050° С, на долю стекловидной фазы приходится всего 8—10%; муллит не встречается.

Влияние стекловидной фазы на физико-технические свойства керамического черепка определяется не только количеством и физико-химическими свойствами ее, но и соотношением кристаллической и стекловидной фаз (рис. 2.9).

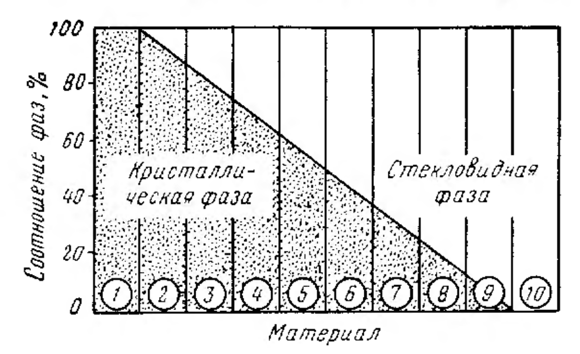


Рис. 2.9. Соотношение кристаллической и стекловидной фаз:

1 — микроклин; *2* — высокоогнеупор; *3* — огнеупор; *4* — фаянс; *5* — фарфор; *6* — костяной фарфор; *7* — костяное стекло; *8* — опаловое стекло; *9* — молочное стекло; *10* — стекло по О. П. Мчедлову-Петросяну

Стекловидная фаза обеспечивает просвечиваемость, понижает белизну и термостойкость изделий. Показатель преломления колеблется от 1,350 для фаянса до 1,520 для фарфора.

Газовая фаза является третьей структурной составляющей керамического черепка. Она заполняет закрытые поры, всегда имеющиеся в материале, даже с нулевой эффективной пористостью. Причиной образования газовой фазы является воздух, заключенный в порах, газообразные продукты реакций дегидратации, диссоциации, декарбонизации, разложения сульфатов и сульфидов и других минералов, всегда присутствующих в исходном сырье, восстановления оксидов железа, окисления органических остатков в сырье и углерода (сажи) в порах, освобождения газов в процессе плавления компонентов массы и других процессов. Газовая фаза состоит из диоксида углерода (10—13%), кислорода (2—5%) и азота (до 85%). Газовая фаза занимает в твердом фарфоре в среднем 4—6% объема и зависит от количества закрытых пор.

Структура контактного (промежуточного) слоя. В формировании физико-технических свойств глазурованных изделий важное значение имеет контактный слой. Образование контактного слоя неизбежно вследствие значительной разности химических составов глазури и черепка, особенно фаянсового. Чем больше эта разница, тем интенсивнее протекают процессы взаимодействия между ними: проникание расплава глазури в поры черепка; двустороннее перемешивание расплавов глазури и жидкой фазы черепка; диффузия компонентов глазури в черепок, и наоборот; растворение кристаллических фаз черепка в расплаве глазури и образование новых кристаллических веществ.

В глазурях с повышенным содержанием оксида калия интенсивность взаимодействия ее с черепком возрастает, что приводит к увеличению толщины переходного слоя. Активно действует оксид кальция глазури в процессах взаимодействия с черепком, глубоко проникая в черепок при сравнительно низких температурах и незначительной продолжительности обжига. Оксиды алюминия и кремния замедляют протекание этих процессов, а оксид железа, переходя в процессе обжига в диоксид железа, действует как сильный плавень, глубоко проникая в черепок и способствуя образованию муллита в переходном слое.

При образовании контактного слоя одновременно протекают два процесса: растворение черепка и глазури и диффузия растворенных компонентов в толщу глазурного покрова. При определенной температуре достигается устойчивое состояние, при котором растворение черепка и диффузия растворенных компонентов в глазурь взаимно уравновешиваются.

Контактный слой содействует выравниванию термических напряжений между глазурью и черепком.

Структура контактного слоя различна. В одних случаях отсутствуют видимые признаки реакции. Линия раздела фарфор—глазурь четко выражена. На поверхности черепка на границах контактного слоя не обнаружено никаких фазовых изменений, т. е. ясно выраженный контактный слой отсутствует. В других случаях поверхность черепка в контактном слое отличается повышенным содержанием кристаллов муллита величиной 3—15 мкм (единичные до 30 мкм), пронизывающих стекловидную фазу и направленных в сторону глазури, и новообразований в виде войлокоподобных скоплений. Наблюдается растворение кристаллов кварца: кристаллы утрачивают угловатые очертания и приобретают сферическую форму, покрываясь сеткой трещин. Стекло, окружающее кристаллы кварца, растворяет в себе иглы муллита.

В некоторых случаях для контактного слоя характерно наличие слоя стекла между глазурью и черепком фарфора. Слой стекла образуется в результате реакции глазури с черепком. Показатель преломления у слоя стекла несколько иной, чем у глазури.

Особенностью контактного слоя является наличие замкнутых пор (рис. 2.10). Хорошо развитый контактный слой заполняет поверхностные трещины черепка, способствует прочному закреплению глазурного покрова, смягчает механическое напряжение, возникающее между глазурью и черепком, в результате чего повышается прочность изделий.

Строение контактного слоя во многом определяется температурой, продолжительностью и условиями обжига (табл. 2.1).

При пережоге контактный слой имеет толщину 60—80 мкм, четко выражен, характеризуется сильной остеклованностью и наличием крупных (до 40—50 мкм)

Таблица 2.1

Влияние условий обжига на контактный слой фарфоровых изделий

Обжиг	Толщина глазури, мкм	Толщина контактного слоя, мкм	Характеристика контактного слоя	Показатель преломления
Нормальный	140—220	10—30	Хорошо выражен; наблюдаются остеклованность и наличие войлочной сетки игольчатых кристаллов муллита величиной 10—15 мкм	1,499—1,502
Недожог	140—220	5—10	Слабо выражен	1,503—1,510
Пережог	140—220	60—80	Сильно выражен; глазурь глубоко проникла в черепок	1,493—1,499

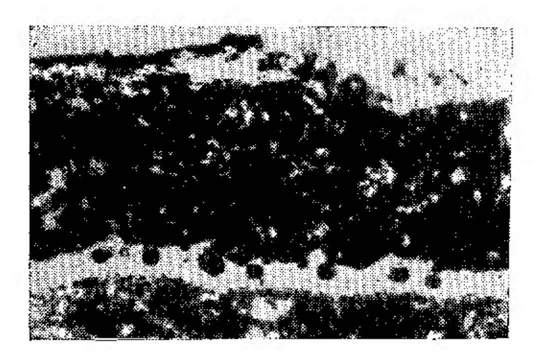
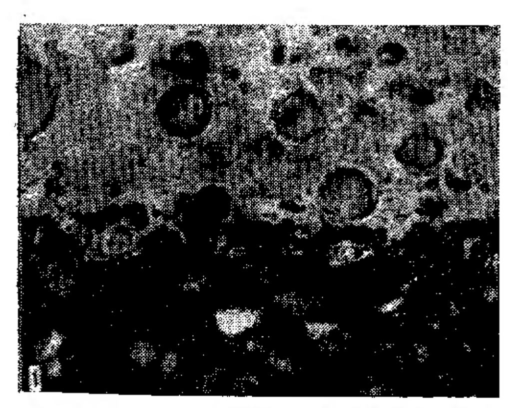


Рис. 2.10. Замкнутые поры в глазури и контактном слое



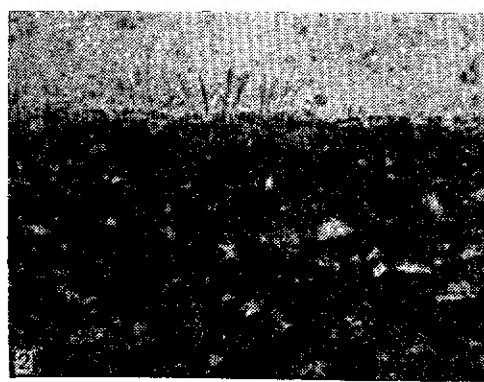


Рис. 2.11. Контактный слой в фарфоре, двукратно обожженном при температуре 1400° С (*1*), и в фарфоре однократного обжига при температуре 1200° С (*2*)

игольчатых кристаллов муллита, образующих редкую сетку и направленных в сторону глазури. Зерна кварца отсутствуют ввиду полного растворения их в расплаве. Контактный слой неровный. Глазурь глубоко проникает в черепок, хорошо взаимодействуя с ним. Имеются единичные газовые пузырьки.

При правильно подобранных составах массы и глазури для обычного и скоростного обжига изделий существенной разницы в строении контактного слоя не наблюдается. Толщина контактного слоя составляет 10—15 мкм в изделиях из фаянса и 25—30 мкм (реже 80 мкм) — в изделиях из фарфора и тонкокаменных масс.

При однократном обжиге контактный слой так же хорошо выражен, как и при двукратном обжиге (рис. 2.11). Слой неровный (толщина его 10—20 мкм) остеклованный, с густой сеткой мелких (10—15 мкм) кристаллов муллита, с зернами остаточного кварца, оплавленного по краям; форма зерен сферическая. Величина газовых пузырьков, входящих в черепок и глазурь, достигает 60—80 мкм.

Контактный слой может содержать муллит, волластонит, геленит, анортит, тридимит, кристобалит (10—15%) и газовую фазу (в виде пузырьков смеси газов), в состав которой входят азот, кислород (2—5%) и углекислый газ (10—13%).

В контактном слое фарфора кристаллическая фаза образуется при температуре 820° С.

Благодаря контактному слою сглаживается различие в свойствах черепка и глазурей.

Структура глазури. Как известно, глазурь представляет собой тонкий стекловидный слой, покрывающий керамические изделия. Петрографические исследования показывают, что слой глазури (80—260 мкм) на изделиях представляет собой почти чистую стекловидную фазу с единичными зернами остаточного кварца и в большинстве слу-

чаев пронизан небольшим количеством газовых пузырьков (рис. 2.12). Зерна остаточного кварца величиной 8—35 мкм хорошо оплавлены. В кайме оплавления имеется кристобалит. Газовые пузырьки имеют округлую форму, величина их 10—80 мкм (рис. 2.13); располагаются пузырьки ближе к контактному слою глазурь — черепок и реже во всей толще глазури.

В начале обжига пузырьки скапливаются преимущественно в контактном слое. Количество их возрастает с увеличением толщины слоя глазури. С увеличе-

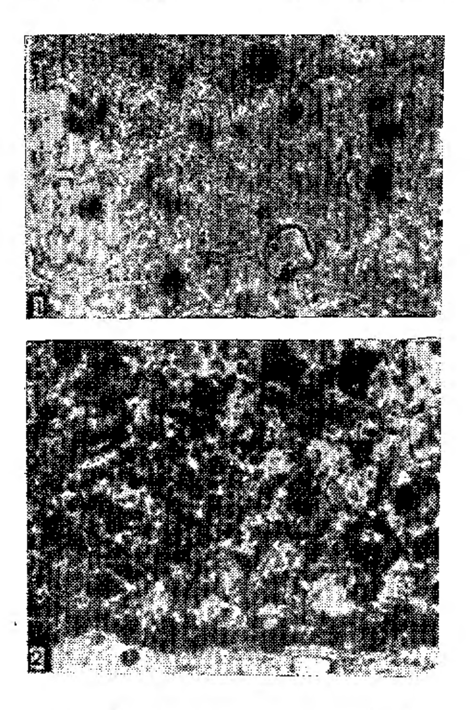


Рис. 2.12. Структура фарфоровой глазури (×400):

1 — прозрачной; *2* — заглушенной

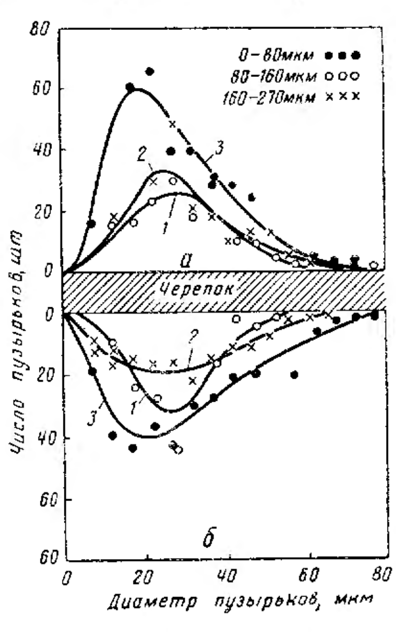


Рис. 2.13. Области распределения газовых пузырьков в глазурном покрове верхней (*а*) и нижней (*б*) частей черепка при нанесении глазури слоем:

1 — тонким (120—180 мкм); *2* — нормальным (210—240 мкм); *3* — толстым (380—480 мкм)

нием продолжительности и повышением температуры обжига величина пузырьков и их количество в поверхностном слое глазури возрастают.

Наличие газовых пузырьков в глазурном слое снижает качество его и создает предпосылки для образования дефектов на поверхности глазури, которые ухудшают микрорельеф поверхности (шагрень глазури) и могут стать причиной образования микротрещин. Даже в тех случаях, когда глазурный слой, например, фаянсовых изделий не имеет газовых пузырьков, он пронизан мельчайшими порами, не обнаруживаемыми под микроскопом. Этим объясняется способность глазурного слоя пропускать пары воды и газов, что при наличии пористого черепка приводит к объемному расширению последнего в процессе эксплуатации и образованию вторичного цека глазури. Нарушение сплошности снижает механическую прочность глазури (предел прочности ее при растяжении снижается до 20—50 МПа против теоретически возможного до 147—150 МПа) и прочность изделий в 3—5 раз.

Структура глазурного покрова и его состав влияют на усадку, деформацию и белизну черепка. В зависимости от состава глазури усадка черепка при обжиге

Таблица 2.2

Химический состав керамических материалов

Материалы	Содержание, %								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Потери при прокаливании
Твердый фарфор	68,98—70,97	25,94—26,01	0,31—0,32	0,18—0,24	0,83—0,89	0,20—0,24	2,09—2,18	1,34—1,39	7,0—7,5
Хозяйственный фарфор	61,98—68,56	20,83—26,24	0,24—0,69	0,14—0,76	0,50—1,56	0,24—0,80	0,91—2,79	0,65—1,89	6,3—7,5
Полуфарфоровые изделия	65,68—70,53	22,25—26,59	0,3—0,5	0,4—0,5	0,90—1,60	0,09—0,40	2,25—3,40		6,8—7,0
Низкотемпературный фарфор	57,0—63,0	26,0—29,0	0,40—0,80	0,3—0,6	1,0—3,0	—	5,0—5,5		6,8—7,1
Твердый фаянс	65,46—67,72	21,72—22,34	0,62—0,63	0,74—0,85	0,59—0,91	0,31—0,51	0,96—0,98		7,0—7,8
Тонкокаменные:									
декоративно-бытового назначения	63,2—72,0	23,3—25,0	0,38—0,40	0,34—0,40	0,52—0,60	Следы—0,40	3,51—3,60	0,67—2,0	6,6—7,8
жаропрочные	57,5—63,43	25,50—28,13	1,32—1,45	0,67—0,73	0,53—0,58	0,85—0,93	2,34—2,58	1,52—1,68	6,6—7,8
Майоликовые:									
декоративно-бытового назначения	68,0—69,29	19,51—21,16	0,49—0,91	0,54—0,63	0,56—0,61	0,31—0,40	1,80—2,05	0,85—1,5	6,2—6,8
декоративного назначения	65,47—68,52	17,99—21,42	2,01—3,26	0,81—0,91	1,77—1,97	0,65—0,87	1,75—2,29	0,29—0,48	4,7—5,3

может уменьшаться (при высоком содержании оксида кальция, бария, стронция и др.) или возрастать (при повышенном содержании оксида магния, полевого шпата и др.). Это объясняется различием температуры спекания и плавления, коэффициентов термического расширения (КТР), поверхностного натяжения и др. При нанесении глазури на одну сторону изделия возможность появления такого дефекта, как деформация, возрастает.

Глазурный покров, нанесенный на поверхность изделия с двух сторон, повышает его прочность до 20%, так как составляет 10—15% общей толщины черепка.

Регулируя состав глазури (снижая содержание летучих компонентов или понижая вязкость ее расплава), добиваются снижения содержания газовой фазы в глазури и улучшения рельефа поверхности.

Глазурование изделий, предварительно обожженных до конечной температуры (фаянс, фарфор по фаянсовой схеме), медленное повышение температуры в период разлива глазури и быстрое охлаждение изделий также способствуют улучшению структуры и рельефа поверхности глазури.

Химический состав. Химический состав материала тонкокерамических изделий определяется их видом, назначением, условиями эксплуатации и колеблется в широких пределах (табл. 2.2 и 2.3).

Изменяя химический состав, регулируют физико-технические свойства изделий в направлении максимального продления срока их эксплуатации.

Физические свойства

Физические свойства характеризуют особенности физического состояния материала и глазурного покрова изделий.

Плотность. Различают три вида плотности: истинную (удельная масса), кажущуюся (объемная масса) и относительную.

Истинная плотность (удельная масса) γ — это масса единицы объема абсолютно плотного материала (без пор). Она является физической константой для данного материала и зависит от химического состава, строения структурных элементов материала и плотности упаковки атомов в них.

Истинную плотность выражают отношением массы материала в сухом состоянии P (г) к объему V (см³) в абсолютно плотном состоянии (кг/м³):

$$\gamma = \frac{P}{V}.$$

Определяют истинную плотность пикнометрическим или гидростатическим методом. Истинную плотность материалов, нерастворимых в воде и хорошо смачиваемых водой, определяют в дистиллированной воде, материалов, полностью или частично растворимых и плохо смачиваемых в воде, — в неполярной жидкости (толуоле, бензине и др.). При использовании гидростатического метода плотность вычисляют по формуле

а) в толуоле

$$\gamma = \frac{P\gamma_m}{(P + P_1) - P_2};$$

б) в воде

$$\gamma = \frac{P}{(P + P_1) - P_2},$$

где P — масса сухого материала, г;
P_1 — масса пикнометра с толуолом (керосином), г;
P_2 — масса пикнометра с толуолом (керосином) и навеской материала, г;
γ_m — истинная плотность (плотность) толуола, равная при температуре 0° С 0,866 г/см³.

Чем больше плотность материала, тем больше и его абсолютная плотность. Абсолютная плотность характеризуется массой материала, заключенной в единице объема.

Кажущаяся плотность $\gamma_{об}$ — это отношение массы материала ко всему занимаемому им объему, включая поры (г/см³):

$$\gamma_{об} = \frac{P}{V_{общ}},$$

где P — масса сухого образца, г;
$V_{общ}$ — объем образца, см³.

2*

Таблица 2.3

Молекулярный состав масс

Массы	Молекулярный состав, моли		
Фарфор:			
твердый и мягкий	0,06—0,13 CaO 0,01—0,044 MgO 0,76—0,63 K_2O 0,17—0,10 Na_2O	3,13—4,59 Al_2O_3 0,04—0,02 Fe_2O_3	15,47—20,89 SiO_2 0,07—0,05 TiO_2
	1 Ro (1,8—2,79) Al_2O_3 (10,21—23,5) SiO_2		
хозяйственного назначения	0,211—0,340 CaO 0,183—0,244 MgO 0,137—0,151 K_2O 0,271—0,340 Na_2O	3,734—4,411 Al_2O_3 0,06—0,09 Fe_2O_3	16,771—20,286 SiO_2 0,005—0,007 TiO_2
низкотемпературный	2,207—0,266 CaO 0,164—0,190 MgO 0,210—0,396 K_2O 0,233—0,380 Na_2O	2,66—4,02 Al_2O_3 0,04—0,082 Fe_2O_3	9,45—14,4 SiO_2 0,104—0,110 TiO_2
Фаянс: твердый известковый глинистый	0,36—0,42 CaO 0,21—0,31 MgO 0,30—0,31 (K_2O + Na_2O)	5,9—8,15 Al_2O_3 0,8—1,15 Fe_2O_3	30—39,5 SiO_2 0,31—0,37 TiO_2
	1 (R_2O + RO) (1,0—2,5) R_2O_3 (3,5—10) SiO_2 1 (R_2O + RO) (0,5—1,5) R_2O_3 (2,5—6,0) TiO_2		
Тонкокаменные			
декоративно-хозяйственного назначения	0,1399—0,1544 CaO 0,1261—0,1783 MgO 0,3141—0,3509 K_2O 0,3677—0,3857 Na_2O	2,2248—3,0439 Al_2O_3 0,0473—0,0617 Fe_2O_3	11,9874—21,8348 SiO_2 0,0662—0,0834 TiO_2
жаропрочные	0,1081—0,1572 CaO 0,2425—0,2003 MgO 0,2850—0,2650 K_2O 0,3644—0,3775 Na_2O	2,1217—2,8625 Al_2O_3 0,0657—0,0875 Fe_2O_3	11,0114—12,9058 SiO_2 0,0438—0,0868 TiO_2
Майолика:			
хозяйственно-бытового назначения	0,1642—0,2004 CaO 0,1502—0,1525 MgO 0,3268—0,3788 K_2O 0,3588—0,2683 Na_2O	2,8550—4,1287 Al_2O_3 0,0452—0,1121 Fe_2O_3	16,9151—21,9779 SiO_2 0,1168—0,1342 TiO_2
декоративного назначения	0,4230—0,4106 CaO 0,2609—0,2120 MgO 0,2230—0,3159 K_2O 0,0931—0,0615 Na_2O	2,1195—2,7215 Al_2O_3 0,2448—0,1635 Fe_2O_3	13,723—14,1462 SiO_2 0,1218—0,1475 TiO_2

Объемная масса материала тем ниже, чем выше его пористость и ниже влажность.

Если образцы имеют правильную геометрическую форму, кажущуюся плотность определяют путем обмера и подсчета объема и, зная массу образца, вычисляют плотность; если образцы имеют неправильную форму, их кажущуюся плотность определяют по вытесненному объему жидкости (воды, ртути):

$$\gamma_{об} = \frac{P_1 - P_2}{d},$$

где P_1 — масса образца в воздухе, кг;

P_2 — масса образца в жидкости, кг;

d — плотность жидкости, г/см³.

Относительная плотность — это объемная доля твердого вещества в материале. Ее определяют как отношение кажущейся плотности к истинной и выражают в долях единицы или процентах:

$$\gamma_{от} = \frac{\gamma_{об}}{\gamma}.$$

Если истинная и кажущаяся плотности равны, материал является абсолютно плотным $\gamma_{от} = 1$: такими материалами являются стекло, некоторые виды пластмасс, вода и т. д.

Кажущаяся плотность керамических материалов (кроме ультралегковесных огнеупоров, легких заполнителей и др.) меньше истинной плотности (табл. 2.4).

Пористость. Пористость керамических изделий определяется объемом пор в единице объема материала и выражается в процентах. Различают пористость общую (истинную) $P_{ист}$, кажущуюся (открытую) $P_{отк}$ и закрытую $P_{закр}$.

Истинная пористость $P_{ист}$ есть отношение суммы открытой и закрытой пористости ($P_{ист} = P_{отк} + P_{закр}$) к объему образца и определяется по формуле, %:

$$P_{ист} = \frac{\gamma - \gamma_{об}}{\gamma} 100, \text{ или } P_{ист} = \left(1 - \frac{\gamma_{об}}{\gamma}\right) 100,$$

где γ — истинная плотность, кг/м³;

$\gamma_{об}$ — кажущаяся плотность, г/см³.

Общая пористость также может быть определена по формуле, %:

$$P_{ист} = 1 - \gamma_{оп}, \text{ или } P_{ист} = \frac{P_{ист} - P_{отк}}{P_{ист}} 100,$$

где $\gamma_{оп}$ — показатель плотности.

Отношение истинной пористости $P_{ист}$ образца до обжига и $P_{ист}$ после обжига указывает на степень спекания материала при обжиге.

Кажущаяся пористость $P_{отк}$ есть отношение объема пор, сообщающихся между собой, с внешней средой и доступных для воды, к объему образца. Ее определяют по формуле, %:

$$P_{отк} = \frac{P_2 - P_1}{V} 100, \text{ или } P_{отк} = (P_2 - P_1)\gamma_{об} 100,$$

где P_1 — масса образца в сухом состоянии, г;

P_2 — масса образца, насыщенного водой, г;

V — объем образца, см³.

Иногда открытая пористость может быть сквозной, что связано с повышенной водопроницаемостью черепка изделий.

В производственных условиях открытая пористость обычно характеризуется величиной водопоглощения $W_в$. Числовое значение открытой пористости определяют по формуле, %:

$$P_{отк} = W_в \gamma_{об} 100,$$

где $\gamma_{об}$ — кажущаяся плотность, г/см³.

Таблица 2.4

Показатели плотности материалов

Материалы	Плотность, г/см³	
	истинная (удельная масса)	кажущаяся (объемная масса)
Фарфор:		
мягкий	2,30—2,45	2,20—2,30
твердый неглазурованный	2,30—2,50	2,25—2,42
» глазурованный	2,42—2,60	2,26—2,50
электрофарфор (нормальный)	2,30—2,50	2,25—2,41
электрофарфор (высокопрочный)	2,30—2,50	2,20—2,45
циркониевый	3,60—3,90	3,40—3,80
кордиеритовый	2,75—2,83	2,10—2,30
стеатито-полевошпатовый	2,50—2,80	2,40—2,65
Полуфарфор	2,30—2,40	2,00—2,20
Фаянс:		
твердый	2,45—2,60	2,20—2,50
мягкий	2,40—2,50	2,30—2,45
шамотированный (файертон)	2,45—2,6	1,80—1,90
Тонкокаменные (химически стойкие)	2,1—2,8	1,92—2,50
Стекло	2,45—2,65	2,45—2,65
Стеклокерамика	2,42—5,88	2,42—2,88
Ситалл	2,50—2,70	2,50—2,70
Шлакоситалл	2,60—2,65	2,60—2,65
Гипсовый камень	2,45—2,80	1,6—1,7
Гипс	2,23—2,70	1,2—1,5
Кварц ($\beta - SiO_2$)	2,65	2,65
Кварцевое стекло	2,21	2,21
Тридимит	2,27—2,31	2,27—2,31
Кристобалит	2,21—2,32	2,21—2,32
Огнеупорные материалы		
шамотные	2,30—2,40	1,8—2,1
динасовые	2,34—2,42	1,7—2,0
корундовые (95—99% Al_2O_3)	3,10—4,00	3,75—3,85
Керамика:		
литиевая	2,47—2,50	2,34—2,45
талько-глиноземистая	2,50—2,55	2,45—2,50
Каолин	2,40—2,60	2,35—2,50
α-глинозем (Al_2O_3)	3,99	3,99
β-глинозем (Al_2O_3)	3,30—3,40	3,30—3,40
γ-глинозем (Al_2O_3)	3,60	3,60

Пористость снижается с повышением спекаемости материала при обжиге.

Коэффициент относительного сокращения объема пор K при спекании может быть определен по формуле

$$K = \frac{\gamma_1 (d - \gamma_2)}{\gamma_2 (d - \gamma_1)},$$

где γ_1 — кажущаяся плотность образца до обжига;
γ_2 — кажущаяся плотность образца после обжига;
d — плотность материала.

Формула может быть использована для характеристики процесса спекания, если при нагреве не изменяется плотность материала в результате химических

Таблица 2.5

Показатели пористости керамических материалов

Материалы	Пористость, %	
	истинная (общая)	кажущаяся (открытая)
Фарфор твердый	2,0—6,4	0,0—0,5
Фаянс	12,0—30,0	9—12,0
Тонкокаменные	4,0—8,0	0,0—4,0
Майолика	12,5—38,0	8,0—15,0
Стекло	0	0
Гипс	35,0—41,0	32,0—34,0
Огнеупорные:		
корундовые	2,5—4,11	0,0—1,0
шамотные	24—28	18—30
Высокоглиноземистые (95—99% Al_2O_3)	2,0—5,7	Менее 1
Муллит плавленый	Менее 1	—
Муллито-корундовая керамика	—	0,3—0,9
Углеродистые	—	30—32
Полуфарфор	6—11	до 8
Вакуум-плотная корундовая керамика	—	3—6
Спекшаяся корундовая керамика	3—5	Менее 0,1
Кварцевая керамика	20—0,5	—
Литиевая керамика	4,0—8,0	0,2—0,3

или полиморфных превращений. Истинная пористость полностью спекшейся керамики составляет 3—5%, кажущаяся — менее 0,1—0,2% (табл. 2.5).

З а к р ы т а я   п о р и с т о с т ь $P_{закр}$ определяется отношением объема всех пор в материале, не сообщающихся с внешней средой (замкнутых), к объему образца (включая объем всех пор). Определяют закрытую пористость как разность по формуле, %:

$$P_{закр} = P_{ист} - P_{отк}.$$

Относительная плотность может служить показателем спекания материала при обжиге.

Различают пористость и пустотность, т. е. наличие крупных пустот в материале, иногда специально создаваемых (пористая и пустотелая керамика).

Пористость зависит от состава массы и тонкости помола исходного сырья, условий формования и плотности формовок, температуры и продолжительности выдержки при обжиге. Образование пористости обусловлено рядом технологических факторов и связано с изменениями в кристаллических решетках минералов. Возникновение микро- и макропор зависит от характеристики используемого в производстве сырья, переработки и подготовки (вакуумирования) массы, условий формования, сушки и обжига, в том числе и от полноты разложения каолинита и других глинистых минералов, карбонатов, сульфидов, сульфатов и оксидов. Установлено, что уменьшение диаметра зерна растворяемого кварца (от 70 до 30 мкм) на каждый микрон способствует уменьшению пористости на 0,06%.

Технологические факторы являются доминирующими и сохраняют свое значение на всем протяжении изготовления изделия. Факторы, вызываемые изменениями в кристаллической решетке, проявляются только на завершающей стадии обжига и приводят к образованию микропор, иногда трудно улавливаемых при обычных методах определения пористости.

По характеру поры неодинаковы. Так, фаянсовым изделиям, занимающим промежуточное место между изделиями с плотным (фарфор) и весьма пористым (майолика) черепком, свойственны неравномерная пористость, наличие волосных трещин, развитая сеть капилляров в переходном слое. В фаянсовом черепке и

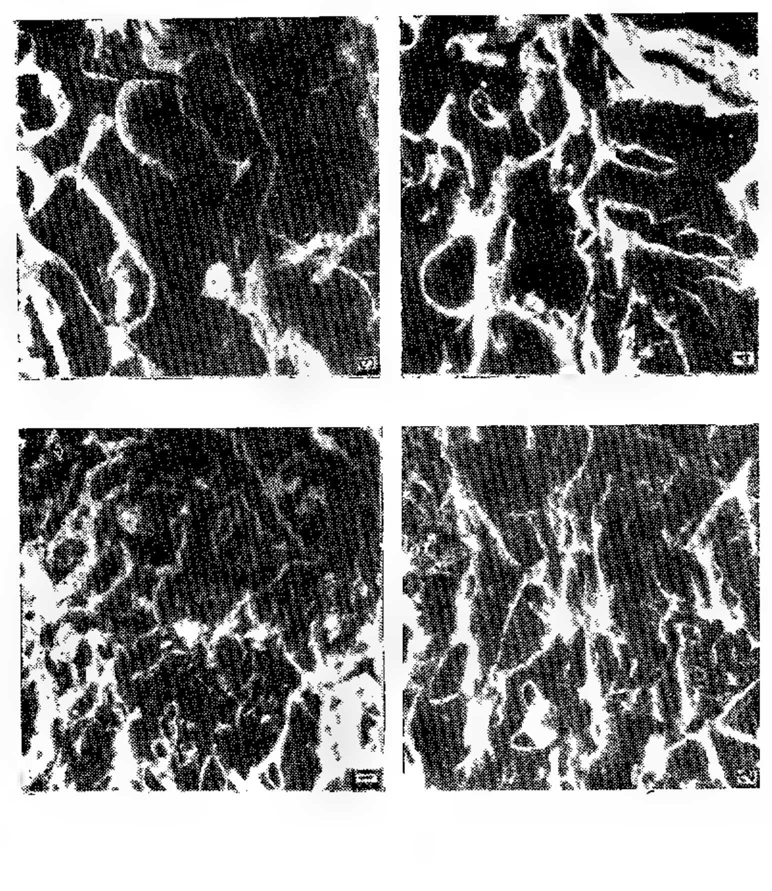


Рис. 2.15. Стереомикрофотографии микроструктуры тонкокаменного черепка (по Лаху и Зауману)

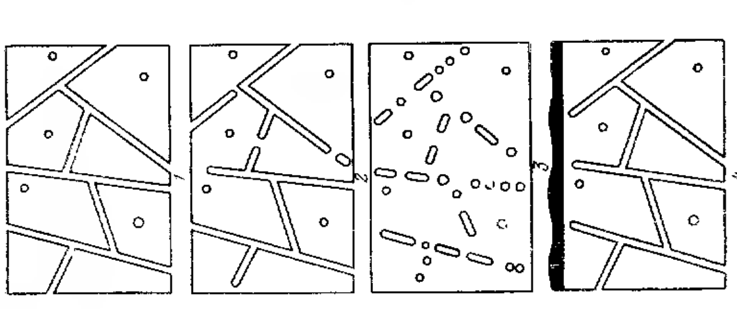


Рис. 2.14. Схема пор.

1 — открытые протекаемые и закрытые поры; 2 — открытые протекаемые и непротекаемые, 3 — закрытые поры; 4 — непротекаемые мешковые поры под слоем глазури

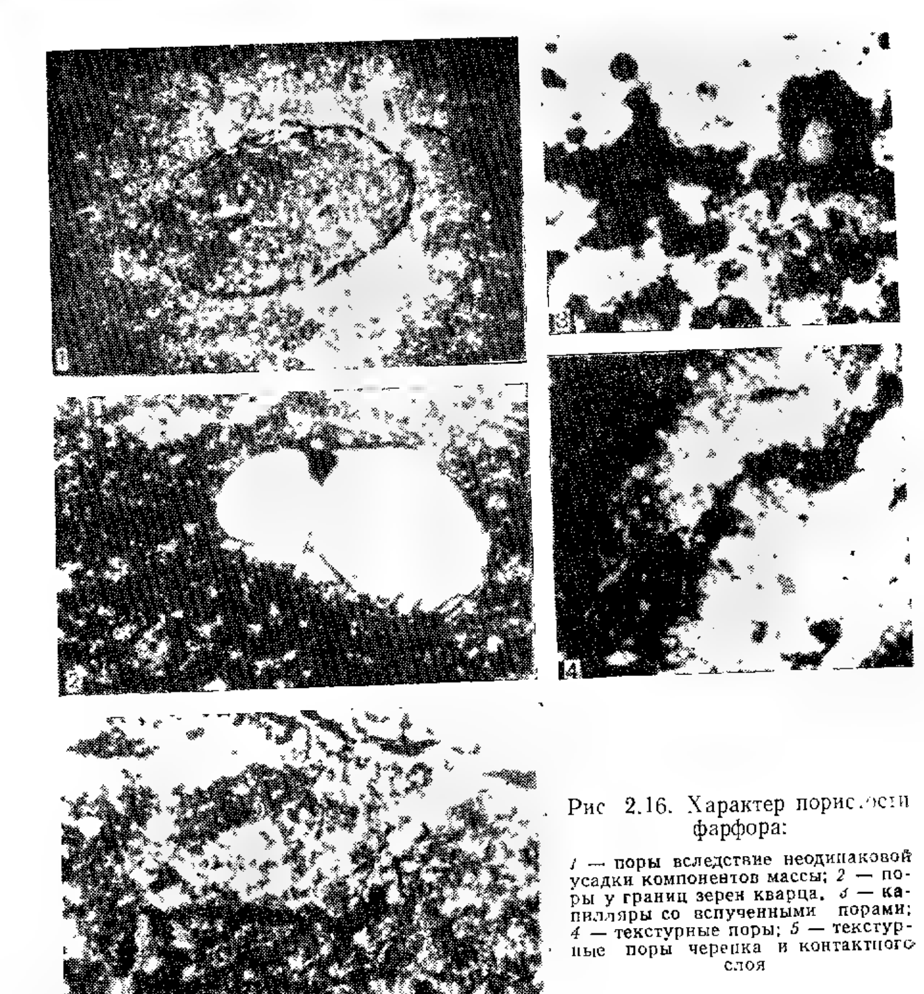


Рис 2.16. Характер пористости фарфора:

1 — поры вследствие неодинаковой усадки компонентов массы; 2 — поры у границ зерен кварца, 3 — капилляры со вспученными порами; 4 — текстурные поры; 5 — текстурные поры черепка и контактного слоя

других пористых изделиях различают три вида пор: открытые протекаемые открытые непротекаемые, ориентированные, мешковые и закрытые (особенно в глазурях, рис. 2.14). Поры также характеризуются морфологическими признаками: размером, формой сечения (изометричные, щелевидные), степенью кривизны, шероховатостью стенок (рис. 2.15). Поры имеют удлиненную форму, величина их 2—20 мкм (рис. 2.15, 1). Небольшие поры имеют коническую форму. Границы пор четко выражены. Возможны более крупные поры величиной 20 -30 мкм (рис. 2.15, 2).

Большие поры (рис. 2.15, 3) весьма нежелательны, так как они ослабляют механическую прочность черепка, особенно поры размером более 60 мкм.

Микроструктура высококачественного черепка показана на рис. 2.15, 4.

Генетически различают поры зерновой упаковки, воздушной и огневой усадки, поры пузырения и сцепления, текстурные поры, поры в глазури и др. (рис. 2.16).

Исследования при увеличении в 80 000 раз показали, что поверхность пор покрыта круговыми возвышениями размером около 35 нм, что указывает на негомогенность стекловидной фазы, содержащей кристаллы муллита.

По величине диаметра поры делят на микропоры диаметром 2,5—5,0 нм, переходные поры диаметром 5—100 нм и макропоры (макрокапилляры) диаметром более 100 нм (более 0,1 мкм).

Поры диаметром более 10 мкм называются некапиллярными, так как они заполняются водой только при погружении материала в воду. Поры с меньшим диаметром являются капиллярами и могут заполняться водой при смачивании их стенок путем капиллярного подъема под действием капиллярных сил, вызываемых поверхностным натяжением воды. В сквозных капиллярах диаметром меньше 10 нм (менее 0,1 мкм) возможна капиллярная конденсация. Капиллярная конденсация увеличивает поглощение (сорбцию) паров воды пористым черепком изделия.

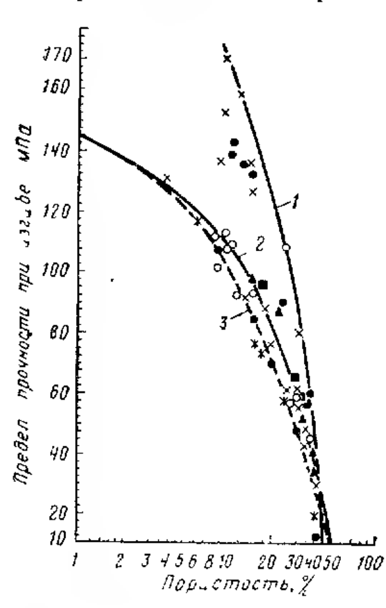


Рис. 2.17. Предел прочности при изгибе корундового фарфора (*1*), кварцевого фарфора (*2*) и каолина (*3*) в зависимости от пористости

Повышение пористости сопровождается повышением не только количества, но и величины пор. Количество пор (открытых и закрытых) составляет 2,8—6,4% объема в фарфоре, до 30% в фаянсе и до 38% в майолике.

Закрытые поры имеют величину 8—15 мкм. Поры величиной 35—60 мкм характерны для фаянса и до 200 мкм — для майолики. Поры располагаются несимметрично, имеют различные величину и форму. В фарфоре высокого качества поры распределены равномерно.

Закрытые поры содержат газы в сильно разреженном состоянии. При разрыве пор они заполняются воздухом или водой.

Пористость материала изделий оказывает большое влияние на такие важнейшие свойства изделий, как прочность, термостойкость, влажностное расширение, водонепроницаемость.

Керамические материалы относятся к хрупким материалам, при изломе которых изменений пластических свойств не происходит. Прочность пористой керамики снижается с повышением пористости примерно экспоненциально. При пористости материала 10% прочность его снижается примерно в 2 раза по сравнению с прочностью абсолютно плотного материала.

На рис. 2.17 приведены кривые предела прочности при изгибе в зависимости от пористости корундового фарфора, кварцевого фарфора и каолина.

Падение прочности до нуля происходит при пористости 47% для корундового фарфора и пористости 30% для кварцевого фарфора.

Влажностное набухание (расширение). Значительное снижение эксплуатационных свойств керамической посуды с пористым черепком объясняется ее влажностным набуханием, хотя прямой зависимости между величиной пористости и набуханием не установлено.

Данные об увеличении объема керамического черепка под влиянием влаги приведены в табл. 2.6.

Из-за большой пористости (до 12% по водопоглощению) черепок фаянсовых изделий в процессе эксплуатации поглощает влагу и расширяется (набухает) на 0,07—0,12%, так как вода получает доступ к внутренней поверхности, содержащей поля напряжения. Так как диаметр молекулы воды составляет всего 0,25 нм, а величина зерен керамических материалов в 1000 и более раз превышает вели-

Таблица 2.6

Данные об увеличении объема, %, керамического черепка под влиянием влаги

Материал	После обработки в течение 3 ч в автоклаве при 1,05 МПа	Во влажном воздухе	
		после 6 мес.	после 12 мес
Фаянс (водопоглощение 9,6%)	0,071	0,063	0,072
Терракота (водопоглощение 2%)	0,056	0,030	0,034
Плитки стеновые (водопоглощение 6,6%)	0,057	0,016	0,032
Майолика (водопоглощение 15%)	0,084	0,070	0,081

чину молекул воды, то последние легко проникают в материал вследствие теплового относительного движения, способствуя образованию трещин.

Высокое капиллярное напряжение воды производит значительные механические давления на перегородки мешковых пор. Если эти поры ориентированы в направлении глазурного покрова, то возникающие давления стремятся отделить его от черепка. Возникшее напряжение растяжения сопровождается образованием волосных трещин — вторичный цек глазури (волосные трещины, отличные от трещин, образовавшихся из-за различия коэффициентов термического расширения массы и глазури).

Растягивающие напряжения при влажностном расширении могут быть рассчитаны по формулам

$$\sigma_{раст} = \frac{V}{100} E,$$

где V — расширение материала под влиянием влаги, %;
E — модуль упругости, МПа.

Причинами набухания могут быть: сорбция водяного пара на стенках капилляров с частичным заполнением мельчайших пор; химическая связь с водой при образовании гидратов и твердых растворов; образование частей черепка с пермутоидной структурой; гидролиз стекловидной части черепка (образование цеолитов); адсорбция воды глинистыми материалами и продуктами их разложения на аморфной кремнекислоте; регидратация распавшейся глинистой субстанции и стекловидных фаз и др.

Кинетический закон влажностного расширения керамических материалов может быть представлен линейной логарифмической функцией времени.

Установлено, что набухание черепка зависит не только от состава массы, но и от температуры обжига и пористости черепка.

Подбором состава массы уменьшают набухание черепка, исключая возможность образования аморфных, стекловидно-аморфных и метастабильных соединений.

Влажностное расширение зависит больше от состава черепка, чем от пористости. Каолиновые массы в большей мере, чем массы других составов, склонны к набуханию. Недожог приводит к быстрому и повышенному водопоглощению, меньшему количеству закрытых пор, чем открытых, меньшей механической прочности и более повышенному набуханию и старению черепка изделий.

С увеличением содержания в массе мела, доломита, волластонита и талька снижается влажностное расширение. Сила воздействия вводимых добавок зависит от количества добавок, минералогического вида сырья и температуры обжига изделий.

Величина набухания сама по себе не определяет прочности пористого изделия, на которую влияют другие факторы: состав массы, гранулометрия ее, температура обжига, тепловое расширение, образование промежуточного слоя между

глазурью и черепком и др. Набухание черепка происходит не пропорционально пористости и поверхности образцов (рис. 2.18), однако между приростом массы и влажностным расширением пористого черепка наблюдается определенная зависимость (рис. 2.19).

На величину набухания влияет также периодичность нагревания и охлаждения изделий в условиях эксплуатации. Каждое последующее нагревание и охла-

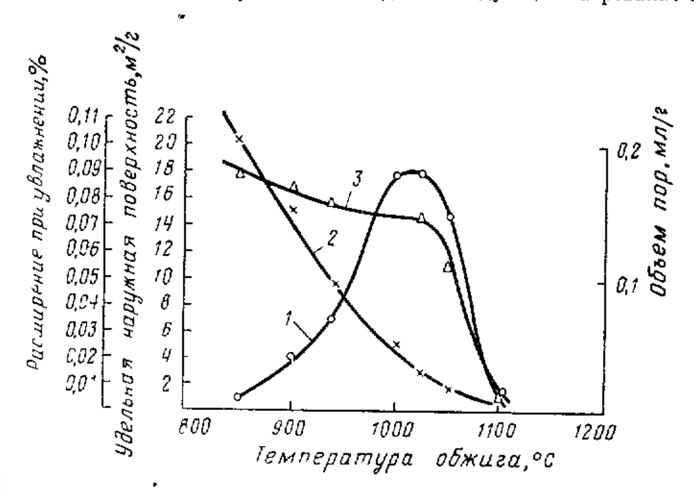


Рис. 2.18. Зависимость набухания (*1*) удельной поверхности (*2*) и удельного объема пор (*3*) от температуры обжига

ждение изделия вызывает противоположные температурные колебания и соответствующие термические напряжения в черепке и глазури, разрыхляя их структуру, и расширяет области проникания в нее влаги, что приводит к увеличению набухания при каждой последующей термовлажностной обработке изделий.

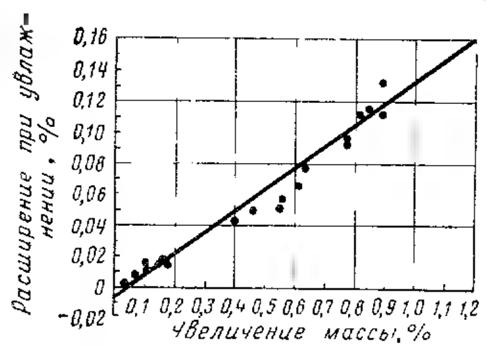


Рис. 2.19. Зависимость между приростом массы и влажностным расширением пористого черепка (обжиг при температуре 1025° С)

Набухание возрастает с повышением температуры воды и длительности воздействия ее на черепок изделий, так как, кроме сорбции воды поверхностью частиц и капилляров, возможно включение ее в решетку аморфного дегидратированного остатка глинистых минералов. Прирост набухания убывает со временем, становясь равным нулю, так как дегидратированная часть составляющей в виде аморфного остатка каолинита постепенно теряет свою адсорбционную способность, которая является основной определяющей набухания черепка изделий. С увеличением температуры обжига влажностное расширение уменьшается.

Набухание черепка изделий в противоположность другим видам расширения объема является в целом необратимым процессом.

Высокое капиллярное давление воды в мешковых порах, в первую очередь ориентированных в направлении глазурного покрова, может привести к скалыва-

нию его («шелушение» у фаянса, майолики), особенно при недостаточно развитом переходном слое.

Водопоглощение. Водопоглощение $W_в$ характеризуется степенью заполнения открытых пор материала при кипячении в воде, %:

$$W_в = \frac{C_2 - C_1}{C_1} 100,$$

где C_1 — масса сухого образца, г;

C_2 — масса образца, насыщенного водой, г.

Объемное водопоглощение можно выразить формулой

$$W_0 = \frac{C_2 - C_1}{V},$$

где V — объем образца в естественном состоянии.

Коэффициент водопоглощения — отношение объема поглощенной воды к объему пор. Показатели водопоглощения керамических материалов приведены ниже.

Показатели водопоглощения керамических материалов, %

Фарфор	0,0–0,5
Полуфарфор	3–8
Фаянс твердый	9–12
» мягкий	17–21
» шамотированный	10–16
	17—21
Тонкокаменные (химически стойкие)	0,5–12,0
Майолика	8–15
Стекло	0
Гипсовые формы	30–40
Шамотные огнеупорные материалы	20–30
Полихлорвинил	0,4—0,5
Ситалл	0
Шлакоситалл	0

В результате насыщения материала водой повышаются его объемная масса и теплопроводность, понижается механическая прочность, возможно увеличение объема.

Коэффициент размягчения $K_{разм}$ — отношение прочности материала, насыщенного водой $R_{нас}$, к прочности сухого $R_{сух}$. Коэффициент размягчения $R_{разм} = R_{нас}/R_{сух}$ колеблется от нуля (размокаемые материалы — необожженный полуфабрикат) до единицы у материалов абсолютно плотных и не изменяющих своей прочности под действием воды (фарфор, стекло и др.).

Величина водопоглощения является показателем спекаемости черепка $t_{сп}$. Спекаемость может характеризоваться величиной интервала между температурой t_1, при которой образец имеет водопоглощение 5%, и температурой t_2, когда он начинает деформироваться:

$$t_{сп} = t_2 - t_1.$$

Температура спекания легкоплавких глин равна 30—50° С, тугоплавких и огнеупорных глин — 150—200° С.

Водопоглощение по абсолютной величине всегда меньше пористости, так как вода с большим трудом проникает в замкнутые поры. В крупных порах вода не может удерживаться и лишь смачивает стенки пор.

Зависимость между водопоглощением $W_в$ и открытой пористостью $P_{отк}$ выражается формулой

$$P_{отк} = \gamma W_в 100,$$

где γ — плотность изделия.

Коэффициент насыщения. Коэффициент насыщения вычисляют по формуле

$$K_н = \frac{W}{W_1},$$

где W — водопоглощение образца при комнатной температуре;
W_1 — водопоглощение при кипячении или под вакуумом.

Проницаемость. Сквозная пористость черепка фаянсовых или майоликовых изделий (неглазурованных или глазурованных с одной стороны) может привести к пропусканию через него жидкости или газов (флюиды). Коэффициент проницаемости K см³ (с·Па) определяется количеством флюида (1 см³ газа вязкостью 1 Па·с), прошедшего в единицу времени (1 с) через единицу площади (1 см²) и единицу толщины (1 см) черепка при определенной разности давления (10 Па).

Проницаемость K характеризуется степенью проницаемости определенного количества воды, просочившейся (профильтровавшейся) через керамический пористый черепок:

$$K = \varphi \frac{Fht}{b},$$

где φ — коэффициент фильтрации (степень проницаемости черепка);
F — площадь фильтрующей поверхности, м²;
h — высота водяного столба, см;
t — продолжительность фильтрации, ч;
b — длина пути фильтрации (толщина черепка), м.

Абсолютный коэффициент проницаемости может быть определен из уравнения

$$K = \frac{\mu bV}{Ft\,\Delta p},$$

где μ — абсолютная влажность жидкости (газа);
V — объем жидкости (газа), просочившейся через образец за время t, л;
Δp — разность давления по обеим сторонам образца, Па.

При определении водопроницаемости показатель вязкости воды из формулы исключают.

Водопроницаемость зависит от количества и величины открытых пор и косвенно характеризует структуру черепка изделий.

Скорость перемещения жидкости в керамическом материале зависит от свойств как жидкости, так и самого керамического материала, т. е. от его текстуры. Чем пористее материал и больше количество и величина пор, тем быстрее сквозь них просачивается жидкость, так как согласно закону Пуазейля количество воды, протекающей за единицу времени по одному капилляру при определенной разности давлений на входе и выходе из капилляра, обратно пропорционально ее вязкости и прямо пропорционально его радиусу в четвертой степени:

$$V = \frac{\pi rt\,(P_1 - P_2)}{8\mu l},$$

где V — объем жидкости (газа), см³;
r — радиус капилляра, см;
t — время, с;
$P_1 - P_2$ — разность давлений на входе и выходе капилляра, Па;
l — длина капилляра, см;
μ — абсолютная вязкость жидкости (газа), Па·с.

Из уравнения следует, что роль наиболее крупных пор в проницаемости черепка наиболее значительна. Величину D максимальных пор (мкм) определяют по формуле

$$D = \frac{3\alpha}{P},$$

где α — поверхностное натяжение жидкости, Па;
P — давление воздуха под насыщенным водой образцом, Па (соответствует давлению, при котором на противоположной поверхности образца появляются первые пузырьки воздуха).

Величина пор колеблется в широких пределах. Максимальный диаметр пор гипсовой формы 3,78—3,60 мкм, полихлорвиниловой — 10,7—10,8 мкм. Средний гидравлический диаметр пор гипсовой формы равен 1,38—1,46 мкм, полихлорвиниловой — 5,3—5,5 мкм.

Уменьшение величины пор в изделиях с пористым черепком является средством повышения их эксплуатационных свойств.

Проницаемость характеризуется коэффициентом газопроницаемости как более стабильной величины, чем коэффициент водопроницаемости жидкости. Рассчитывают водопроницаемость по формуле

$$K = \frac{\mu h}{F\tau}\,\frac{V}{P_1 - P_2}\,\frac{2P}{P_1 - P_2},$$

где V — объем газа, проходящего через испытуемый образец, см³;
h — высота (толщина) образца, см;
F — площадь образца, см²;
μ — вязкость газа, Па·с;
τ — продолжительность испытания, с;
P — давление, при котором определяются объем газа, Па (обычно оно равно атмосферному, т. е. $P_1 = P_2$);
P_1 и P_2 — давление газа соответственно на образец и после прохода через образец, Па.

Исследования показали, что скорость перемещения воды, например, в кислотоупорном материале составляет $4{,}45 \cdot 2 \cdot 10^{-3}$ см/с и уменьшается с увеличением температуры обжига изделий, т. е. с уменьшением их пористости. Изделия, изготовленные способом полусухого прессования и пластического формования, имеют примерно одинаковые значения скорости перемещения жидкостей в том случае, если кажущаяся пористость изделий полусухого прессования почти в 2 раза меньше, чем кажущаяся пористость изделий пластического формования. Коэффициенты почти равны, если пористость изделий пластического формования составляет 15,5%, а полусухого прессования — 7,9%.

Водопроницаемость является отрицательным свойством, снижающим качество изделий, особенно фаянсовых и майоликовых утилитарного назначения.

Гигроскопичность. Гигроскопичностью обладают материалы, имеющие капилляры диаметром менее 100 нм, в которых возможна капиллярная конденсация. Поглощение паров воды (сорбция) атмосферы также вызывается полимолекулярной адсорбцией, обусловленной большой внутренней поверхностью пористого материала. Гигроскопичность — процесс, обратимый при изменении температуры или влажности окружающей среды. Гигроскопичность не оказывает заметного влияния на качество керамической посуды, даже изделий с пористым черепком (фаянс, майолика). Количественно гигроскопичность характеризуется отношением массы влаги, поглощенной образцом из воздуха, к массе сухого образца. Гигроскопичность зависит от количества и характера пор в материале, его структуры, от температуры и упругости водяных паров воздуха. У материалов с мелкопористой структурой гигроскопичность выше.

Механические свойства

Главными из механических свойств керамических материалов являются прочность, упругость и твердость.

П р о ч н о с т ь — способность материала сопротивляться разрушению при действии внешних сил, стремящихся сблизить между собой (при сжатии) или отдалить одна от другой (при растяжении) элементарные частицы.

Прочность материалов, рассчитанная на основе электростатической теории Маделунга—Борна, в сотни и тысячи раз превышает фактическую. Это объяс-

няется наличием дефектов — поверхностных и объемных микротрещин на кристаллах, в устьях которых концентрируются напряжения.

Разрушение керамического материала происходит в результате одновременного воздействия на него напряжений, возникающих под действием приложенной нагрузки, а также остаточных и локальных микронапряжений, обусловленных анизотропией свойств.

Локальные микротрещины, обусловленные термической анизотропией кристаллической фазы, могут возникать в керамическом материале и при отсутствии внешней нагрузки. Такого рода локальные микротрещины являются одной из причин, вызывающих снижение прочности керамических материалов, особенно в тех случаях, когда они сложены из относительно крупных зерен (фаянс, майолика). Плотные тонкозернистые материалы (фарфор, тонкокаменные изделия) обладают относительно высокой прочностью, несмотря на анизотропию отдельных кристаллов, составляющих кристаллическую фазу.

С увеличением кристаллов зерен муллита и других кристаллических новообразований прочность изделий снижается.

Показатели прочности изделий во многом зависят от их фазового состава (микроструктуры). С повышением кристаллической (муллитовой) фазы прочность изделий при изгибе возрастает. Большое количество остаточного кварца снижает механическую прочность изделий.

Потеря прочности материалов в результате появления трещин происходит тогда, когда начинается ускоренное распространение их и вся кинетическая энергия, а также энергия упругого взаимодействия переходит в энергию разрушения.

Несмотря на то что излом керамических изделий определяется в основном однородностью структуры, регулирование энергетических факторов может оказаться действенным средством повышения прочности изделий. К таким факторам относятся. регулирование напряжений между глазурью и черепком, сдвиг на границах зерен и др.

В изделиях с плотным спекшимся черепком (фарфор, тонкокаменные изделия) разрушение происходит либо по стекловидной фазе и межфазовой границе, либо по кристаллической фазе путем раскалывания по кристаллографическим плоскостям и местам скопления малопрочных кристаллов. В этом случае соотношение плоскостей для таких стеклокристаллических материалов описывается выражением

$$\sigma_{кр} > \sigma_{ст} - \sigma_{ск},$$

где $\sigma_{кр}$ – прочность кристаллической фазы;

$\sigma_{ст}$ — прочность стекловидной фазы;

$\sigma_{ск}$ – прочность связи между кристаллической и стекловидной фазами.

Наличие пор (в фаянсе, майолике) и дефектов структуры (раковины, трещины, расслоения и др.) значительно снижает их прочность по сравнению с теоретической прочностью, вычисленной по силе связи между атомами.

Наличие в материале изделий микронеоднородностей (дефектов структуры), пор и трещин создает наличие механически ослабленных участков, на которых возникают перенапряжения. Именно с таких дефектов и начинается разрушение керамического материала.

С повышением пористости и размера пор показатели прочности керамики снижаются вследствие концентрации напряжений вокруг пор и уменьшения контактной поверхности между отдельными частицами.

Влияние пористости на прочность керамических материалов обычно описывают различными полуэмпирическими зависимостями, которые могут быть использованы, как правило, только при значительных измерениях условий испытаний и структуры материала.

Так, предел прочности при сжатии, например, пористой (5–40%) оксидной керамики может быть определен по уравнению

$$\sigma_{сж} = \sigma_0 e^{-\beta p},$$

где $\sigma_{сж}$ — предел прочности при сжатии пористого материала;

σ_0 – предел прочности при сжатии того же материала с условно-нулевой пористостью;

β – константа;

p — пористость в долях единицы.

Прочность изотропной системы, состоящей из кристаллической фазы, распределенной в непрерывной стеклообразной фазе или, наоборот, в кристаллической основе (матрице), выше, если модуль упругости диспергированной фазы больше модуля упругости основы (матрицы). При этом условии дисперсная фаза воспринимает большую часть внешней нагрузки, действующей на образец или изделие. Подобное явление наблюдается только при прочном сцеплении стекловидной и кристаллической фаз.

При прочих равных условиях (химический и фазовый составы) прочность керамики возрастает с повышением плотности и мелкозернистости ее кристаллической фазы.

Прочность при изгибе является основным показателем связующей способности, механической прочности и термостойкости керамического сырья и масс.

Несовершенство структуры материала оказывает более резкое влияние на прочность его при изгибе, чем при сжатии.

Предел прочности при изгибе, как и при сжатии, зависит от состава и структуры материала, условий изготовления изделий, технологии изготовления образцов и условий испытаний. Так, фриттовый фарфор, в массу которого вводится до 60% фритты (состав: 52,7% каолина, 14,55% обожженного глинозема и 32,75% полевого шпата), 33% каолина и 7% глины, обожженных при температуре 1320–1350° С, имеет предел прочности при изгибе до 164 МПа.

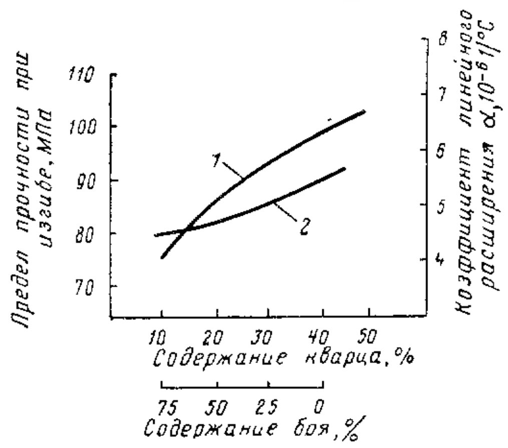


Рис. 2.20. Изменение предела прочности при изгибе (*1*) и коэффициента линейного расширения (*2*) фарфора в зависимости от содержания кварца и боя

Ситаллизированный фарфор, содержащий около 44% закристаллизованного стекла, 20% часовъярской глины, 30% каолина (просяновского) и до 6% полевого шпата после обжига в окислительной среде при температуре 1200° С имеет механическую прочность в 2 раза выше, чем твердый фарфор, обожженный при температуре 1400° С.

Увеличение содержания в фарфоре кремнезема (до 40%), вводимого в массу в виде кварцевых отходов после обогащения каолина, и предварительно прокаленного кремния повышает прочность фарфора.

Увеличение содержания боя черепка путем снижения количества кремнезема, вводимого в массу, понижает прочность черепка (рис. 2.20). При одновременном повышении содержания глинистых материалов и полевого шпата прочность черепка возрастает. Увеличение содержания кварца повышает КТР черепка изделий, причем тем больше, чем тоньше его помол (25–30 мкм).

Увеличение содержания тонкоизмельченного (2,5–5 мкм) технического глинозема или обожженного каолина (содержание муллита до 30%) также способствует повышению прочности фарфора.

Эффективность действия кристаллических добавок, вводимых в массу, более полно проявляется при ориентированном расположении их в стекловидной фазе.

Наличие глазурного покрова предохраняет от появления микротрещин на поверхности и существенно (до 20%) увеличивает прочность изделий. Это действие глазури особенно проявляется, если она обладает меньшим коэффициентом термического расширения, чем черепок, в результате чего черепок как бы обжат глазурным покровом, что повышает его прочность.

Предел прочности при сжатии. Предел прочности при сжатии определяют по формуле

$$\sigma_{сж} = \frac{P}{F},$$

где P — разрушающая нагрузка, Н;
F — площадь поперечного сечения образца, см².

Предел прочности при сжатии зависит от пористости и для материалов с пористостью более 5% может быть определен по уравнению

$$\sigma_{сж} = \sigma_0 l^{-\beta p},$$

где σ_0 — предел прочности при сжатии материала с условно-нулевой пористостью;
β — константа;
p — пористость (доли единицы).

Пределы прочности при сжатии отдельных материалов приведены ниже.

Предел прочности при сжатии, МПа

Фарфор:	
твердый неглазурованный	260—430
» глазурованный	400—700
мягкий глазурованный	270—300
циркониевый	До 600
кордиеритовый	200—450
стеатито-полевошпатовый	530—900
электрофарфор (нормальный)	500—550
стеатитовый	500—1000
Фаянс:	
твердый	100—110
мягкий	60—90
шамотизированный (файертон)	15—30
Полуфарфор	120—300
Майолика	60—90
Стекло	500—600
Ситалл	500—1500
Шлакоситалл	250—500
Огнеупорные материалы:	
шамотные	10—80
карборундовые	40—68
корундовые (до 99% Al_2O_3)	1000—5700
Муллит (кристаллический)	8300
Кварцевое стекло	500—1000
Кварцевая керамика	250—500
Силлиманитовая керамика	75—113
Кварц кристаллический	2200

Прочность пористых керамических материалов при длительном пребывании их в увлажненном состоянии снижается в результате воздействия адсорбционно-активной среды (эффект Ребиндера), растворения метастабильных контактов срастания кристаллов, влажностного расширения, расклинивающего действия воды и др.

Предел прочности при статическом изгибе. Предел прочности при статическом изгибе определяют по формулам:

для образцов прямоугольного сечения

$$\sigma_{из} = \frac{3Pl}{2bh^2};$$

для стержней

$$\sigma_{из} = \frac{3Pl}{\pi d^3},$$

где P — разрушающая нагрузка, Н;
l — расстояние между опорными призмами, см;
b и h — соответственно ширина и высота образца, см;
d — диаметр стержня, см.

Предел прочности при статическом изгибе составляет $^1/_3$—$^1/_2$ предела прочности при сжатии.

Предел прочности при статическом изгибе, МПа

Тонкокаменные (химически стойкие) материалы	80—126 (до 300)
Фаянс твердый	15—30
» мягкий	10—20
Полуфарфор	38—45
Фарфор твердый	55—90
» мягкий	50—65
Гипсовые формы	2,5—4,0
Кварц кристаллический	120
Муллит	98
Кварцевое стекло	70—80

Предел прочности при растяжении. Предел прочности при растяжении определяют на образцах круглого сечения по формуле

$$\sigma_{рас} = \frac{P}{F},$$

где P — разрушающая нагрузка, Н;
F — площадь поперечного сечения образца, см.

Поскольку показатель прочности при растяжении (разрыве) хрупких материалов значительно меньше предела прочности при сжатии, он не характерен для керамических материалов. Численно модуль растяжения для хрупких материалов может быть определен по формуле

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon},$$

где σ — максимальное растягивающее напряжение, Н;
ε — максимальное относительное удлинение, см.

Пределы прочности при растяжении приведены ниже.

Предел прочности при растяжении, МПа

Тонкокаменные (химически стойкие) материалы	13—62 (до 110)
Спекшаяся корундовая керамика	80—150
Фарфор твердый	13—53
Полуфарфор	15—20
Фаянс твердый	6—12
Кварц (кристаллический)	85
Муллит	82
Майолика	5—8

Предел прочности при растяжении керамических материалов в 3—12 раз меньше предела прочности при сжатии и в 3—5 раз меньше прочности при изгибе.

Предел прочности при ударном (динамическом) изгибе. Предел прочности при ударном изгибе характеризуется работой, затраченной на разрушение испытуемого образца (Нм), или ударной работой, отнесенной к единице объема (Нм см^3).

Предел прочности при ударном изгибе является важным показателем эксплуатационных свойств керамических изделий, характеризующим ударную вязкость, т. е. способность материала изделий не разрушаться и не давать трещин при воздействии на него ударной нагрузки. Динамическую прочность материала выражают предельной кинетической энергией ударяющего тела, еще не вызывающей разрушения материала.

Предел прочности при ударном изгибе (Нм), определяемый с помощью маятникового копра, вычисляют по формуле

$$\sigma_{уд} = \frac{A}{F} = PZ(\cos\alpha - \cos\beta),$$

где A — работа, затраченная на разрушение испытуемого образца, Дж;
F — площадь поперечного сечения образца, см^2;
P — масса маятника, кг;
Z — длина маятника от оси качания до центра тяжести, см;
α — начальный угол отклонения маятника, град;
β — угол взлета маятника после разрушения образца, град.

При оценке предела прочности на удар грузом, падающим с последовательно увеличивающейся высоты, прочность рассчитывают по формуле

$$\sigma_{уд} = \frac{Ph}{F},$$

где P — масса падающего груза, кг,
h — высота падения груза при разрушающем ударе, см;
F — площадь образца, см^2.

Если высота падения груза остается постоянной, а разрушение фиксируется по числу ударов, прочность при ударной нагрузке рассчитывают по уравнению

$$\sigma_{уд} = Phn,$$

где n — число ударов.

Пределы прочности при ударном изгибе приведены ниже.

Предел прочности при ударном (динамическом) изгибе, МПа

Фарфор:	
твердый неглазурованный	18—20
» глазурованный	18—23
мягкий	15,6—17,0
электрофарфор (нормальный)	17—18
электрофарфор (высокопрочный)	19—20
Майолика	11—15
Фаянс твердый	15—20
» мягкий	11—16
Полуфарфор	11—21
Тонкокаменная керамика (химически стойкая)	12,5—19,0
Корундовые материалы (95—99% Al_2O_3)	41—79
Кварцевое стекло	8,5—150
Литиевая керамика (пористая)	15—18

Разрушение хрупких материалов характеризуется очень малыми деформациями как при сжатии, так и при растяжении.

Динамический коэффициент — отношение динамической прочности к статической.

При нормальных температурах керамические материалы при изломе практически не обнаруживают пластической деформации, их разрушение происходит внезапно. В таких материалах наличие микротрещин недопустимо, так как они могут разрушиться даже при незначительных ударных нагрузках.

По показателю ударной вязкости керамические изделия можно расположить в такой последовательности: майолика, фаянс, фарфор.

Для всех тонкокерамических изделий при нормальной температуре типичен хрупкий характер разрушения. Упругость и пластическая деформация, предшествующие разрушению, почти полностью отсутствуют, и разрушение происходит мгновенно, ввиду того что кристаллическая решетка по-разному сопротивляется изменениям объема (растяжение, сжатие) и формы (сдвиг).

Упругость. Модуль упругости (модуль Юнга) рассчитывают по формуле

$$\varepsilon = \frac{Pl^3}{4bh^3d}10^6 \text{ или } \varepsilon = \frac{\sigma_{рас}}{\Delta l}10^6,$$

где P — приложенная нагрузка, Н;
l — расстояние между опорами, см;
h и b — соответственно ширина и высота балочки, см;
d — прогиб балочки, см;
$\sigma_{рас}$ — напряжение растяжения, Па;
Δl — удлинение, см.

Модуль упругости изменяется в широком диапазоне при нагревании образцов. С повышением температуры ε значительно понижается. Числовое выражение модуля упругости приведено ниже.

Модуль упругости, МПа

Фарфор твердый	300—800
Электрофарфор (нормальный)	670—800
Фаянс твердый	220—240
Полуфарфор	300—400
Спеченный чистый глинозем (пористостью 5%)	373—400
Тонкокаменные изделия (химически стойкие)	4200—7000
Кварц кристаллический	850
Муллит	417,5

Хрупкость изделий может быть уменьшена за счет увеличения модуля упругости, достигаемого повышением тонины помола сырья, снижения содержания стекловидной фазы в черепке изделий и ввода кристаллических фаз — глинозема, искусственного муллита, обожженного каолина и др. Восстановительная среда при обжиге фарфора способствует повышению сопротивляемости удару.

Линейная зависимость между удельной ударной вязкостью и хрупкостью приведена на рис. 2.21.

Рис. 2.21. Зависимость показателей удельной ударной вязкости от хрупкости для изделий из фарфора (AB), фаянса (A_1B_1) и низкотемпературного фарфора (A_2B_2)

Повышенная хрупкость керамических изделий объясняется как природой материала, так и остаточными напряжениями в изделиях, возникающими под влиянием градиента температуры при охлаждении, неоднородности структуры и фазовых превращений в процессе обжига.

Остаточные напряжения могут быть растягивающими и сжимающими. Более опасными для фарфора и других керамических изделий являются растягивающие напряжения, так как сопротивляемость фарфора сжатию в 3—12 раз больше, чем растяжению.

Модуль сдвига

Модуль сдвига G определяют из выражения:

$$G = \frac{\sigma_{сдв}}{\Delta\gamma}\cdot 10^6,$$

где $\sigma_{сдв}$ — напряжение сдвига;
$\Delta\gamma$ — относительное смещение.

Между модулем упругости ε и модулем сдвига G существует зависимость:

$$G = \frac{\varepsilon}{2(1+\mu)},$$

где μ — коэффициент Пуассона.

Поскольку величина μ для большинства керамических материалов составляет в среднем 0,25 (0,20—0,35), зависимость примет вид:

$$G = 0{,}4\varepsilon\cdot 10^6.$$

Коэффициент Пуассона мало зависит от изменения температуры (в области температур, предшествующих пластической деформации).

Твердость. Твердость характеризует прочность только поверхностных слоев материала. Она определяет способность материала сопротивляться вдавливанию в него другого, более твердого материала — алмазной пирамидки или стального шарика диаметром примерно 1,5 мм (метод Бринеля). Твердость керамических изделий определяют статическими и динамическими методами.

Твердость материала не является основной физической характеристикой его.

При определении микротвердости материала методом падающего стального шарика на приборе М. В. Иванова используют следующую формулу:

$$H = \frac{P}{F},$$

где P — нагрузка (примерно 150 Н);
F — поверхность отпечатка (ямки), мм².

Поверхность F и глубину отпечатка h определяют из уравнения

$$h = R - \sqrt{R^2 - r^2},$$

где R — радиус стального шарика (0,75 мм);
r — радиус отпечатка (ямки), мм.

Тогда $F = 2\pi Rh$, а микротвердость

$$H = \frac{P}{2\pi R\left(R - \sqrt{R^2 - r^2}\right)}.$$

Твердость является показателем качества глазури.

Твердость глазури по Моосу равна 6—7, стекла — 5,5, стеклокерамики 7,5, фарфора — 6,8 (табл. 2.7).

Твердость глазурного слоя, определенная по методу Бринеля, составляет для фарфора 6000—7000, фаянса 1200—2550, майолики 600—1000, химически стойкой керамики 8000—11 000 МПа.

Показатель твердости может изменяться по толщине стенки изделия. Твердость материала зависит от химического состава, структуры и во многом определяется технологией изготовления изделий.

Микротвердость по Августинику, например, фарфоровой глазури и ее прочность находятся примерно в таких соотношениях (МПа): при $H = 5250$ $\sigma_{из} = 83$, при $H = 5500$ $\sigma_{из} = 980$, при $H = 6000$ $\sigma_{из} = 107$.

Шкала твердости по Моосу

Таблица 2.7

Показатели твердости по шкале Мооса

Показатель твердости	Минерал	Характеристика твердости
1	Тальк, мел	Легко чертится ногтем
2	Гипс, каменная соль	Чертится ногтем
3	Кальцит, ангидрит	Легко чертится стальным ножом
4	Плавиковый шпат	Чертится ножом под небольшим усилием
5	Апатит	Чертится стальным ножом под большим усилием
6	Ортоклаз	Легко чертят стекло, стальным ножом не чертятся
7	Кварц	
8	Топаз	
9	Корунд	
10	Алмаз	

Твердость и механическая прочность могут быть повышены путем термической обработки поверхности, взрывным обжатием предварительно нагретых изделий (патент США), химическим упрочнением путем ионного обмена и др. Повышение содержания в стекловидной фазе оксида алюминия способствует повышению твердости глазури. Замена оксида кремнезема на оксид алюминия повышает механическую прочность и микротвердость глазури (рис. 2.22). Заштрихованная часть рисунка означает область наиболее высоких показателей механической прочности глазурованного фарфорового черепка.

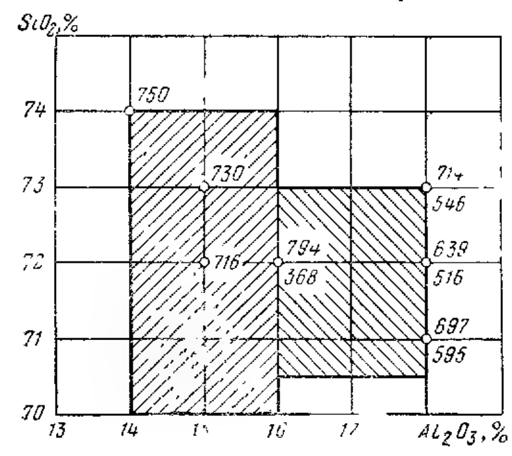


Рис. 2.22. Изменение механической прочности и микротвердости фарфоровой глазури в зависимости от содержания SiO_2 и Al_2O_3

Истираемость. Коэффициент истирания определяют отношением потери массы образца после испытания на истирание к площади истирания (г/см²):

$$\sigma_{ис} = \frac{G_0 - G_1}{F},$$

где G_0 и G_1 — соответственно масса образца до и после истирания, г;
F — площадь истирания, см².

Коэффициент истираемости может быть определен по уменьшению объема

$$\sigma_{ис} = \frac{V_0 - V_1}{F},$$

где F — площадь образца, подвергаемого истиранию, см², а также по коэффициенту износа (эмпирическая формула):

$$\sigma_{ис} = 20 - \frac{G}{3},$$

где G — потеря массы, г.

Показатели истираемости отдельных материалов приведены ниже.

Показатели истираемости, г/см²

Гранит	0,10—0,50
Кварцит	0,06—0,12
Керамические плитки для полов	0,25—0,30
Мозаичные плитки	0,10—0,25
Известняк	0,30—0,50
Ситалл	0,016—0,03

Глазурный покров обладает хорошей сопротивляемостью истиранию. Однако при длительной эксплуатации, например керамической посуды, глазурный покров постепенно разрушается под воздействием металлических предметов. Износ поверхностного слоя глазури возникает в результате скалывания и сдвига частиц поверхностного слоя с последующим отрывом их.

Те же дефекты, но более выраженные, характерны для фаянсовой посуды. В отдельных случаях возможны разрушение и даже исчезновение глазури и разрушение переходного слоя (рис. 2.23). Дефекты глазури (прыщи, пузыри, микротрещины и т. п.) резко ухудшают ее качество.

Прочность глазурного покрытия во многом зависит от величины напряжения в контактном слое. Глазурь, находящаяся под большим напряжением сжатия, обладает меньшей поверхностной прочностью. Глазури, содержащие оксид кальция, глинозем и кремнезем, поддаются меньшему истиранию, чем другие.

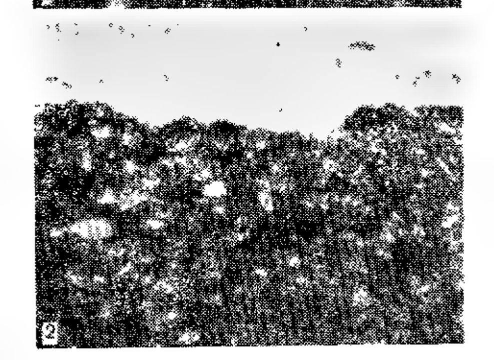


Рис. 2.23. Характер разрушения глазурного покрова (*1*) и переходного слоя (*2*)

Теплофизические свойства

Из всех показателей теплофизических свойств для характеристики керамических изделий важнейшими являются: теплоемкость, термостойкость, теплопроводность, температуропроводность, тепловое расширение черепка и глазурного покрова, огнеупорность, лучеиспускание.

Теплоемкость. Теплоемкость является мерой энергии, требуемой для повышения температуры материала на один градус.

Коэффициент теплоемкости C определяют из уравнения

$$Q = C_м G (t_1 - t_0),$$

откуда удельная теплоемкость массы $C_м = \dfrac{Q}{G (t_1 - t_0)}$,

где G — масса нагреваемого материала, кг;
Q — количество тепла, затрачиваемого на нагревание материала, кДж;
t_0 и t_1 — начальная и конечная температура материала, °С.

При $G = 1$ кг и $(t_1 - t_0) = 1$° С имеем $C_м = Q$ Дж.

Количество тепла, необходимое для нагревания 1 см³ сухого материала на 1 °С, называется объемной удельной теплоемкостью C_0. Объемная теплоемкость и теплоемкость массы связаны между собой уравнением

$$C_0 = C_м d_1,$$

где d_1 — плотность материала.

Определяют теплоемкость калориметрическим методом.

Удельная теплоемкость материала при увлажнении C' увеличивается на величину

$$C' = C_0 + 0{,}01W,$$

где C_0 — удельная теплоемкость сухого материала, Дж (кг·°С);
W — влажность массы материала, %.

Теплоемкость структурно-различных, но одинаковых по составу изделий одинакова, так как она определяется свойствами самого вещества и не зависит от пористости, плотности и размера кристаллов.

Теплоемкость изделий сложного состава зависит от содержания тех или других фаз. Она может быть подсчитана по правилу аддитивности с учетом теплоемкости каждой фазы и ее количества в изделии. Теплоемкость однофазных материалов (стекло) может быть также определена расчетным путем по правилу аддитивности на основе химического состава.

Удельная теплоемкость керамических материалов приведена ниже.

Удельная теплоемкость керамических материалов, кДж/°С

Фарфор твердый:	
неглазурованный	0,84—1,26
глазурованный	0,84—1,26
циркониевый	0,70—0,76
кордиеритовый	0,84—0,87
Фаянс твердый (20—400° С)	0,84—0,86
Тонкокаменные материалы (20—400° С)	0,72—4,03
Стекло	0,67—0,76
Огнеупорные материалы и изделия:	
корундовые (95—99% глинозема; 20—1000° С)	0,86—1,10
шамотные (20—1000° С)	0,86—1,10
карборундовые (20° С)	0,72—0,76
высокоглиноземистые (20° С)	0,84—0,86
Стеклокерамика (20—400° С)	0,87—1,18
Ситалл	0,72—0,84
Шлакоситалл	0,72—0,84
Гипс	0,84—0,85
Глина огнеупорная	1,02—1,09

Теплоемкость воды зависит от температуры, поэтому различают истинную и среднюю удельную, или молярную, теплоемкость. С повышением влажности материала теплоемкость его увеличивается. Теплоемкость возрастает с повышением температуры материала.

Термостойкость. По показателю термостойкости определяют область возможного применения керамических изделий. Разрушение материала изделий при тепловом ударе обусловливается возникновением термических напряжений в результате коэффициентов термического расширения структурных элементов черепка (стекловидной и кристаллических фаз), напряжений, возникающих

по различным кристаллографическим осям в одной из фаз, составляющих массу изделия, а также при нагревании изделия — температурный перепад в его различных частях. В результате термических напряжений в материале возникают микротрещины, понижающие прочность или приводящие к разрушению изделий. Показатели термостойкости различных материалов приведены ниже.

Термостойкость различных материалов

Фарфор	Более 8
Фаянс	» 7
Тонкокаменные (химически стойкие) материалы	2—10 и более
Майолика	3—4
Полуфарфор	8—10
Форстеритовая керамика	3—7
Огнеупорные материалы (шамотные)	10—100

Термостойкость можно характеризовать разностью температур между изотермическими поверхностями в изделии при установившемся тепловом режиме или между температурой T_0 (до начала изменения температуры) и температурой T_1 (после ее изменения) при неустановившемся тепловом режиме:

$$\Delta T = RSK,$$

где R — фактор термического сопротивления;
S — фактор формы;
K — фактор, учитывающий условия охлаждения или нагревания материала.

Фактор K связан с коэффициентом теплопередачи конвекцией и лучеиспусканием в окружающую среду (для фарфора при $t = 100°$ С он равен 116, при $t = 400°$ С равен 103).

Фактор термического сопротивления R зависит от свойств материала и изделия и может быть определен из уравнения

$$R = \frac{\sigma_{раст}(1-\mu)}{\varepsilon\alpha},$$

где $\sigma_{раст}$ — предел прочности при растяжении, Па;
μ — коэффициент Пуассона;
ε — модуль упругости, Па;
α — коэффициент линейного термического расширения.

Фактор S рассчитывают в зависимости от размера и формы образца.

Данное уравнение может быть использовано для определения термостойкости керамических материалов.

Коэффициент термической стойкости может быть определен из формулы

$$K = \frac{\lambda\sigma_{раст}}{C\gamma\alpha\varepsilon},$$

где λ — коэффициент теплопроводности, Вт/(м·°С);
$\sigma_{раст}$ — предел прочности при растяжении, Па;
C — теплоемкость, Дж/°С;
γ — плотность, г/см^3;
α — коэффициент термического расширения;
ε — модуль упругости, Па.

При этом не учтены структурные особенности керамики, условия испытаний, размер образцов, оказывающих значительное влияние на термостойкость, что

снижает точность расчетного метода определения термостойкости. Поэтому приведенная формула не дает сравнимых результатов термостойкости керамических материалов.

Напряжения (сжатия или растяжения), возникающие в поверхностных слоях материала, могут быть определены из уравнения

$$\sigma_n = \frac{\alpha\varepsilon\,\Delta T}{\alpha(1-\mu)},$$

где α — коэффициент линейного термического расширения;
ε — модуль упругости (модуль Юнга);
ΔT — перепад температуры между поверхностью и серединой образца;
μ — коэффициент Пуассона.

Возникающие при внезапном нагревании или охлаждении материала напряжения почти в 2 раза превышают напряжения, возникающие при стационарном тепловом режиме.

Внезапное нагревание материала приводит к возникновению сжимающих поверхностных напряжений, в то время как резкое охлаждение — к возникновению растягивающих напряжений. Стойкость к внезапному охлаждению важнее стойкости к внезапному нагреванию, так как вероятность разрушения материала под влиянием растягивающих напряжений гораздо больше, чем под влиянием сжимающих.

Термостойкость изделий зависит от физико-химических и физико-механических свойств материала, модуля упругости, коэффициентов линейного термического расширения и коэффициента Пуассона, от теплопроводности и температуропроводности материала, условий нагревания и охлаждения, размера и формы изделий, его макро- и микроструктуры и пористости.

Скорость распространения трещин существенно снижается в материале определенной структуры, а также при наличии структуры с микротрещинами. Она повышается при снижении коэффициента линейного термического расширения, модуля упругости, коэффициента Пуассона и повышения однородности структуры и прочности материала изделий на разрыв и срез, теплопроводности и температуропроводности.

Разрушение фарфоровых глазурованных образцов начинается с глазури при температуре 150—300° С, неглазурованных — при температуре 400° С. Глазури фаянсовых изделий разрушаются при более низком перепаде температур вследствие более слабого сродства с черепком, чем глазури фарфоровых.

Чем выше температура нагрева фаянсового изделия, при которой появляется цек глазури, тем выше эксплуатационные свойства посуды (по Хоркорту):

Температура, вызвавшая цек глазури, °С	Срок службы изделий до появления цека
120	Несколько дней
150	3—4 месяца
160	15 месяцев
170—180	2,5 года
190	Более 2,5 лет

Термостойкость является величиной, обратно зависящей от коэффициента линейного термического расширения материала.

Зная распределение термических напряжений, механические свойства керамических материалов, температуропроводность и коэффициент термического расширения материала, можно ориентировочно определять максимально допустимые скорости нагревания, при которых не снижается качество изделий.

Допустимую скорость нагревания и охлаждения керамических изделий можно определить по формуле

$$\tau_{доп} = \frac{\Delta t_{доп}\alpha}{KS^2},$$

где α — коэффициент термического расширения;

K — коэффициент, учитывающий форму тела;

S — толщина материала, м;

$\Delta t_{доп}$ — допустимый для данного вида сырья температурный перепад в изделии, °С.

При введении в массу различных добавок (магния, лития, титана и др.) снижается коэффициент термического расширения и тем самым повышается термостойкость изделий, что весьма важно при скоростном обжиге.

Значительное влияние на термостойкость изделий оказывает пористость. Повышение сопротивляемости материала изделий термическому удару с увеличением пористости объясняется также тем, что напряжения, возникающие на поверхности твердого тела от теплового удара, снижаются (гасятся) до низких

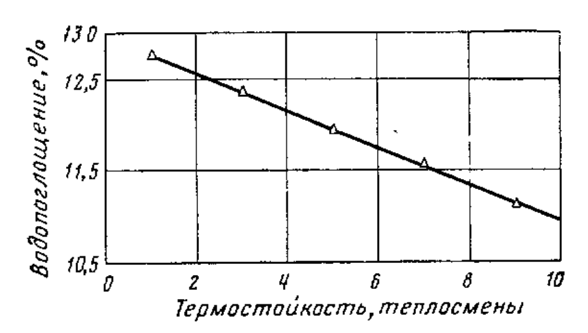


Рис. 2.24. Зависимость термостойкости фаянсовых тарелок от водопоглощения

значений на границах зерен и поверхностей раздела фаз, одной из которых являются поры.

Корреляционная зависимость между термостойкостью фаянсовых тарелок и водопоглощением, а также прямая регрессия этой зависимости приведены на рис. 2.24.

Снижение термостойкости во многом определяется полиморфными превращениями непрореагировавшего кремнезема в материале изделий. Повышение содержания глинозема в массе фарфора снижает КТР по сравнению с содержанием его в кварцевом фарфоре (5,5—3,5) 10^{-6} 1/°С.

На термостойкость оказывают влияние форма и расположение микро- и макродефектов, величина и знак напряжений в глазурном покрове и контактном слое, величина изделий.

Снижая коэффициент термического расширения и модуль упругости и одновременно повышая теплопроводность и напряжение сжатия (до безопасных пределов) в глазури и контактном слое повышают термостойкость тонкокерамических изделий. Обычно КТР глазури на 10—20% ниже КТР фарфорового черепка. На таких глазурях цек не образуется, но повышается качество изделий и удлиняются сроки их эксплуатации.

Теплопроводность. Теплопроводность керамики весьма различна и зависит от состава кристаллической и стекловидной фаз, а также от пористости.

Определяют коэффициент теплопроводности по уравнению теплового потока:

$$\frac{Q}{\tau} = \lambda \frac{F\,(t_1 - t_0)}{h}$$

или

$$Q = \lambda \frac{F\,(t_1 - t_0)\,\tau}{h},$$

где Q — количество тепла, Дж;

τ — время прохождения теплового потока, ч;

F — площадь образца, м²;

h — толщина образца, м;

t_1 и t_0 — соответственно температуры горячей и холодной поверхности образца, °С.

Коэффициент теплопроводности будет

$$\lambda = \frac{Qh}{F\,(t_1 - t_0)\,\tau}.$$

Приняв $h = 1$ м, $F = 1$ м², $(t_1 - t_0) = 1°$ С, $\tau = 1$ ч и подставив эти значения в формулу, получим $\lambda = Q$, т. е. коэффициент теплопроводности равен количеству тепла, прошедшего через материал толщиной 1 м площадью 1 м² за 1 ч при разности температур на двух противоположных поверхностях 1° С. Значения коэффициента теплопроводности отдельных материалов приведены ниже.

Значения коэффициента теплопроводности отдельных материалов, Вт/(м·°С)

Фарфор:	
твердый неглазурованный	0,58—1,51
глазурованный	1,20—1,62
циркониевый	1,28—1,39
кордиеритовый	5,22—6,96
Фаянс твердый	1,20 -1,62
Тонкокаменная (химически стойкая) керамика	1,20 4,57 (до 13,92)
Майолика	0,83 1,39
Стекло	0,74 0,81
Грубая керамика (кирпич)	0,46—1,20
Кварцевое стекло	1,39 1,51
Гипсовый камень	0,23—0,29
Гипсовые формы	0,44—0,46
Вода	0,67
Воздух	0,027
Глина огнеупорная	1,03—1,04

Несмотря на отсутствие прямой зависимости между кажущейся плотностью и теплопроводностью, последняя может быть приближенно определена для материалов с влажностью 1—7% (по объему) по эмпирической формуле В. П. Некрасова

$$\lambda_W = \sqrt{0{,}0196 + 0{,}22\gamma_{об}^2} - 0{,}14$$

или по уравнению

$$\lambda_W = \lambda_c + \Delta\lambda\gamma_{об},$$

где λ_W — коэффициент теплопроводности влажного материала, Вт/(м·°С);

λ_c — коэффициент теплопроводности сухого материала, Вт/(м·°С);

$\gamma_{об}$ — объемная влажность материала, %;

$\Delta\lambda$ — приращение коэффициента теплопроводности на каждый процент увеличения объемной влажности (для неорганических материалов $\Delta\lambda = 0{,}0023$ при положительных и 0,047 — при отрицательных температурах).

Теплопроводность оказывает значительное влияние на термостойкость изделий:

$$K = \frac{\lambda\sigma_{раст}}{c\gamma\alpha\varepsilon},$$

где λ — коэффициент теплопроводности, Вт/(м·°С);
σ — предел прочности при растяжении, Па;
γ — кажущаяся плотность;
c — удельная теплоемкость, Дж (кг·°С);
α — коэффициент линейного термического расширения;
E — модуль упругости.

В керамических материалах передача тепловой энергии зависит не только от свойств материала (химический и минералогический состав, структура, влажность, кажущаяся плотность), но и от температуры и пористости. С повышением температуры проводимость тепла сначала снижается, а затем возрастает в результате конвекции и увеличения доли лучистого переноса тепла внутри этих

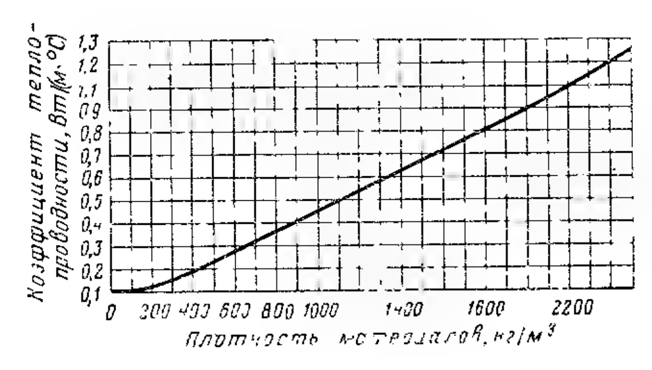


Рис. 2.25. Зависимость коэффициента теплопроводности от плотности материала

материалов. При изменении температуры теплопроводность материала изменяется по формуле

$$\lambda_t = \lambda_0 + \alpha t,$$

где λ_t и λ_0 — коэффициенты теплопроводности при температуре соответственно t и 0° С, Вт/(м·°С);
t — температура материала, °С,
α — температурный коэффициент, представляющий собой изменение коэффициента теплопроводности при изменении температуры на 1° С.

Пористость материала снижает его теплопроводность почти в линейной зависимости. В пористом материале тепло передается через твердый каркас и воздушные прослойки — поры (если материал сухой).

Снижение теплопроводности пористого материала объясняется увеличением контактного теплового сопротивления ввиду того, что теплопроводность пор меньше любой из твердых фаз при низких температурах, поскольку поры заполнены воздухом, а коэффициент теплопроводности воздуха наименьший из всех коэффициентов теплопроводности природных и искусственных материалов:

$$\lambda = 0{,}023 \text{ Вт (м·°С)}.$$

Форма и размер пор в материале оказывают незначительное влияние на коэффициент теплопроводности, однако ориентация пор при определенной пористости существенно изменяет коэффициент теплопроводности.

Коэффициент теплопроводности пористых материалов зависит главным образом от кажущейся плотности, а не от истинной плотности. Зависимость между коэффициентом теплопроводности и объемной массой пористых материалов может быть представлена в виде прямой (рис. 2.25).

Теплопроводность зависит от химического и минералогического состава материала и его структуры, прочности и модуля упругости. При понижении модуля упругости увеличивается термостойкость изделий в результате повышения его сопротивляемости действию разрывающих термических напряжений.

Теплопроводность пористых материалов значительно повышается с увеличением температуры. Она пропорциональна третьей степени величины температуры и линейно пропорциональна величине пор.

Повышение влажности пористых материалов увеличивает их теплопроводность, так как коэффициент теплопроводности воды [$\lambda = 0{,}58$ Вт/(м·°С)] почти в 25 раз больше коэффициента теплопроводности воздуха.

Ввод в массу минеральных добавок типа кордиерита способствует увеличению термостойкости фарфора. Повышение напряжения сжатия в глазурном покрове и снижение КТР способствуют термостойкости фарфора. При этом желательно, чтобы напряжения были обусловлены более низким, чем у фарфора, КТР глазури и равны 80—110 МПа.

Повышение теплопроводности увеличивает термостойкость изделий за счет ввода в массу изделий такого количества плавней, которое обеспечивает образование расплава, достаточного для создания непрерывного (хотя и неполного) заполнения пор и обволакивания частиц твердой фазы или ввода кристаллов (проводящая фаза) с заданной теплопроводностью.

Температуропроводность. Коэффициент температуропроводности объединяет два свойства материала: способность проводить и аккумулировать тепло.

Коэффициент теплопроводности K численно равен тому повышению температуры, которое произойдет в единице объема (массы) материала при поступлении в него тепла, численно равного его теплопроводности:

$$K_t = \frac{\lambda}{c\rho},$$

где λ — коэффициент теплопроводности, Вт/(м·°С);
c — удельная теплоемкость, Дж (кг·°С);
ρ — плотность, г/см³.

Термическое расширение. В отличие от необратимого изменения размеров, наблюдаемого, например, в изделиях из огнеупорных материалов при высоких температурах, — дополнительная усадка в результате уплотнения или дополнительный рост (расширение) в результате модификационных изменений (или образования новых соединений) — тонкокерамические изделия хозяйственного назначения в процессе эксплуатации при температурных изменениях претерпевают тепловое обратимое расширение.

Тепловое расширение происходит равномерно и характеризуется коэффициентом относительного термического линейного α или объемного β расширения (КТР) материала при нагревании на 1° С:

$$\alpha = \frac{l_1 - l_0}{l_0 (t_1 - t_0)};$$

$$\beta = \frac{V_1 - V_0}{V (t_1 - t_0)},$$

где l_0 и l_1 — соответственно начальный и конечный линейные размеры образца, см;
V_0 и V_1 — соответственно начальный и конечный объемы образца, см, в температурном диапазоне определения α и β;
t_0 и t_1 — начальная и конечная температура в диапазоне определения, °С.

Для твердых материалов $\beta = 3\alpha$.

Расчеты (ориентировочно) КТР масс глазурей, ангобов, стекол и других материалов можно выполнять двумя методами.

Первый метод основан на предположении об аддитивной зависимости КТР от содержания оксидов в процентах.

Тогда

$$\alpha = \sum P_i X_i,$$

где P_i – содержание оксидов;

X_i — эмпирические числовые факторы, характеризующие расширение оксидов в массе (глазури).

Второй метод, предложенный А. А. Аппеном, основан на предположении, что свойства глазурей или масс находятся в аддитивной зависимости от молярного содержания оксидов. Средняя точность расчетов при температуре 20—400° С составляет в первом случае 5%, во втором - 2 - 3%.

Термическое линейное расширение материала, если температурный интервал невелик, может быть определено по уравнению

$$l = l_0 (1 + \alpha t).$$

Значения коэффициента линейного термического расширения различных материалов приведены в табл. 2.8.

Таблица 2.8

Значения коэффициентов термического расширения (КТР) масс и глазурей

Изделия	КТР $\alpha \cdot 10^{-6}$ 1/°С (в интервале температур 20—700° С)	
	черепка	глазури
Фарфоровые:		
твердые	4,0 -5,0	3,5 – 4,8
хозяйственные	4,1 -5,0	3,0 – 5,0
мягкие (литьевые)	5,5 -6,23	5,0 -5,5
Низкотемпературного обжига	4,5—6,5	4,3 -5,8
Фаянсовые:		
твердые	7,0 – 8,0	-
глинистые	8,8 – 9,8	7,0 -8,1
известковые	5,0 – 6,0	5,0—5,8
Полуфарфоровые	4,0 -5,0	3,7 – 4,7
Тонкокаменные:		
декоративные	5,7 -7,1	5,6—6,6
жаростойкие	4,6—5,4	4,5 – 4,9
Майоликовые:		
декоративные, художественные	7,0—9,1	6,7—8,0

Коэффициент термического расширения является переменной величиной, зависящей не только от материала изделия, его минералогического и фазового состава, структуры, но и от температуры. С повышением температуры коэффициент термического расширения увеличивается главным образом в результате увеличения амплитуды колебания атомов в узлах кристаллической решетки относительно их среднего положения (У. Д. Кингери) при ослаблении силы связи ионов в кристаллической решетке.

Прямая зависимость влияния пористости на КТР не установлена.

Изделия с высоким содержанием кварца и небольшим содержанием полевого шпата имеют наибольший КТР при температуре обжига 900° С. С увеличением температуры обжига этих образцов КТР уменьшается. КТР образцов, не содержащих кварц, медленно повышается с увеличением температуры обжига; плотноспеченный черепок имеет максимальный КТР.

Коэффициент термического расширения глазури может быть найден (с точностью ±5%) с учетом ее состава по формуле

$$\alpha = \sum P_i X_i,$$

где P_i — содержание оксидов в глазури, %;

X_i — эмпирические числовые факторы, характеризующие расширение оксидов в глазури.

Соответствие КТР глазури и черепка, обеспечивающее незначительные сжимающие напряжения в глазури после перехода ее в твердое состояние, не только упрочняет черепок, но и исключает возможность появления волосных трещин (цек) и отслаивания.

При $КТР_ч > КТР_г$ в момент перехода из пиропластического состояния в твердое элементарный участок, определяющий исходную длину для черепка и глазури l_0, принимает положение $l_{1ч} > l_{1г}$ (рис. 2.26, б). В глазурном покрове, прочно связанном с черепком через контактный (переходной) слой, возникнут растягивающие напряжения, которые при повышении прочности на растяжение глазурного покрова вызовут разрыв его (появится сеть мелких трещин). Участки глазури, ограниченные сетью трещин, удерживаются контактным слоем на поверхности изделий.

Наличие сети крупных трещин указывает на незначительное несоответствие $КТР_г$ и $КТР_ч$, мелких – на большое различие их.

При $КТР_ч < КТР_г$ (рис. 2.30,3) длина элементарного участка глазури l_2 окажется больше длины участка черепка $l_{2ч}$, в результате чего в глазурном покрове возникнут напряжения сжатия, могущие вызвать отслаивание глазури. Регулируя величины $КТР_г$ и $КТР_ч$, получают в глазурном покрове такие напряжения сжатия по отношению к напряжениям в черепке, которые не вызывают отслаивания глазури и упрочняют черепок изделий. Средние значения коэффициента линейного термического расширения основных оксидов глазури приведены в табл. 2.9.

Таблица 2.9

Средние значения коэффициентов линейного термического расширения основных оксидов глазури $\alpha \cdot 10^{-6}$ 1/°С

Оксиды	По Шотту и Винкельману	По Гамптону	По Инглиму и Тернеру
SiO_2	0,027	0,005	0,005
B_2O_3	0,003	0,054	0,066
Al_2O_3	0,167	0,038	0,017
Fe_2O_3	—	0,070	[illegible]
Na_2O	0,333	0,432	0,422
K_2O	0,283	0,342	0,390
CaO	0,167	0,163	0,163
MgO	0,003	0,045	0,045
ZnO	0,06	0,098	0,066
BaO	0,100	0,117	0,173
PbO	0,100	0,103	0,106
P_2O_5	0,067	—	[illegible]

Примечание. Приведенные показатели справедливы при температуре 20—100° С.

Величина КТР глазури и черепка зависит от состава массы и глазури, тонины помола компонентов, температуры и продолжительности обжига, а также от состояния печной атмосферы (см. табл. 2.8).

Исследования в области изучения зависимости КТР глазури от их состава показали, что для глазурей и стекол существует ряд отклонений от правил аддитивности. Так, при добавлении до 0,3 моля глинозема в глазурь и стекло КТР глазури снижается. Для борных глазурей с малым содержанием кремнезема КТР глазури повышается, если содержание глинозема превышает 0,2 моля. Увеличение в составе глазури борной кислоты или частичная замена ее кремнекислотой в эквимолекулярных количествах приводит к уменьшению КТР глазури. Однако содержание в глазури борной кислоты более 17% способствует заметному повышению КТР глазури.

Подобрать КТР глазури к плотному спекшемуся черепку легче, чем к пористому, не только из-за большой разницы в химическом составе, но и из-за физических свойств. Пористый черепок расширяется при нагревании и сжимается при охлаждении иначе, чем нанесенная на него глазурь.

Чтобы уменьшить растрескивание глазури, обычно повышают температуру утельного (бисквитного) обжига, так как это способствует понижению временного расширения черепка.

Глина и тонкоизмельченный углекислый кальций повышают КТР черепка, а углекислый магний снижает КТР черепка. При повышении содержания кварца с одновременным снижением содержания полевого шпата и глинистой составляющей или при тонком помоле кварца КТР черепка снижается.

Повышение содержания кремнезема и глинозема в глазури, снижение содержания оксида натрия, ввод в состав глазури борной кислоты за счет снижения кремнезема и замена части флюса с высокой молекулярной массой на флюс с низкой молекулярной массой все это способствует устранению напряжений между глазурью и черепком в изделиях. Повышение температуры обжига также способствует устранению напряжений между глазурью и черепком и повышению термостойкости изделий.

С повышением температуры обжига напряжения растяжения в глазури могут переходить в напряжения сжатия. Несмотря на то, что на практике стре-

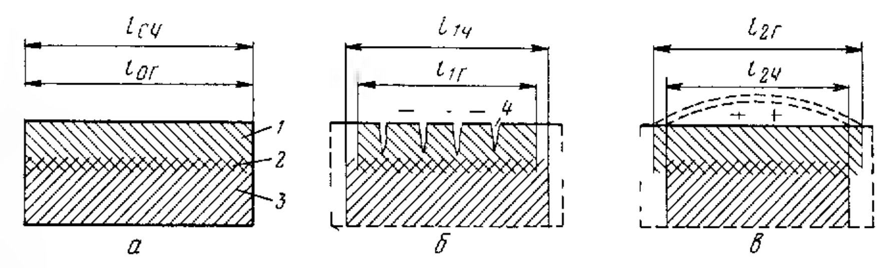


Рис. 2.26. Схема напряжений $КТР_ч$ и $КТР_г$

мятся подобрать $КТР_г$ близким к $КТР_ч$, между ними всегда сохраняется разница абсолютных значений, что порождает напряжения между глазурью и черепком. Эти напряжения усугубляются при изменении температурных условий из-за различной скорости нагревания и охлаждения отдельных участков глазури и черепка изделий, что может стать причиной появления цека глазури (рис. 2.26).

Цек, появляющийся в период охлаждения изделий, может быть устранен соответствующим изменением режима охлаждения. А. И. Августиником по данным Штегера обобщены температуры, при которых возможно частичное снятие напряжений в глазури при охлаждении изделий (табл. 2.10).

Таблица 2.10

Температурные интервалы, С, характеризующие возможность снятия напряжений

Материал	Температура начала выравнивания напряжений	Температура выравнивания напряжений	Температура заметного размягчения глазури
Твердый фарфор . . .	680	720	880
Мягкий »	540 670	580 680	760 770
Фаянс и майолика	390 470	410 515	530—600

Снятию напряжений в глазури и черепке изделий способствуют более тонкий помол кварца, вводимого в глазурь, замена в глазури глины (дружковской) каолином, замена обычного кварца в глазури трепелом или доломитом, более точный подбор $КТР_г$ и $КТР_ч$, изменение зернового состава материала.

При добавлении в глазурь оксидов бора и цинка уменьшается КТР, особенно при одновременном выводе из состава глазури оксидов кальция и щелочей. Полный вывод из состава глазури кварц-полевошпатовой составляющей и замена ее тальком, магнезитом, хлористым магнием в различных соотношениях (патент США) с вводом в глазурь 8% диоксида лития способствует повышению КТР изделий.

Фриттование компонентов глазури (фаянс, майолика, мягкий фарфор и др.) повышает гомогенность ее и снижает КТР, способствуя повышению термостойкости глазури.

На термостойкость глазури большое влияние оказывает величина модуля упругости. Чем больше модуль упругости глазури, т. е. чем меньше ее упругость, тем меньше термостойкость глазури. На величину упругости, в свою очередь, влияют оксиды, входящие в ее состав: щелочноземельные оксиды повышают значение модуля больше, чем щелочные. Модуль упругости для фарфоровых глазурей составляет, МПа· 5,71—6,48, муллита - 1,45, глинозема — 3,15, плавленого кварца - 7,0, стекловидной фазы - 0,62

Отношение относительного поперечного сокращения к относительному продольному удлинению стержня из фарфоровой глазури составляет 0,2—0,3 (число Пуассона). Как известно, напряжения в глазури пропорциональны разности коэффициентов термического расширения черепка и глазури, поэтому, зная модуль упругости глазури, можно рассчитать величину напряжений сжатия, возникающих в глазури. Кроме того, зная состав массы, можно рассчитать механическую прочность изделий.

Значительные напряжения в глазурном покрове, в том случае когда они недостаточны для разрыва или отслаивания глазури, могут вызвать деформацию изделий.

Электрофизические свойства

Электрофизические свойства характеризуют удельное объемное и поверхностное электрическое сопротивление, диэлектрическую проницаемость, электрическую прочность, диэлектрические потери материала и др.

Влага и нагревание повышают электропроводность керамических материалов. По величине удельной электропроводности керамические материалы относятся к классу диэлектриков (табл. 2.11). Электрофизические свойства зависят от их природы, химической чистоты, структуры, температуры и др.

Таблица 2.11

Электрофизические свойства керамических материалов

Материалы	Диэлектрическая проницаемость ε	Пробивное напряжение, кВ/мм, при частоте 50 Гц (толщина образца 2 мм)	Объемное сопротивление при частоте 50 Гц, Ом см	
			при 20—100° С	при 300° С
Фарфор твердый . . .	5,2 7,0	25 35	10^{11}—10^{14}	10^{6}—10^{7}
Электрофарфор:				
нормальный	5,5 6,0	28 -35	10^{11}—10^{13}	5 10^{6}
высокопрочный . .	6,2 -7,0	30 38	10^{12}—10^{15}	—
Корундовые материалы (95—99% Al_2O_3) . . .	7,3—11,0	14 -53	10^{12}—10^{14}	10^{10} -10^{12}
Тонкокаменная керамика	5,17—6,3	—	—	—
Стеклокерамика	5,0—6,6	28—47	10^{9}—10^{16}	10^{7} -10^{10}
Гипс	28—11,6	-	$>10^{12}$	-
Каолинит	12		$\sim10^{9}$	
Кварц	4,2—5	—	$>10^{12}$	-
Корунд	5,6—6,7	—	$>10^{7}$	-
Полевой шпат . . .	6,8		$>10^{12}$	—

Электрофизические свойства фарфоровых изделий могут быть повышены путем повышения тонины помола сырьевых материалов (кварца, полевого шпата и др.), повышения содержания кварца за счет снижения в массе полевого шпата,

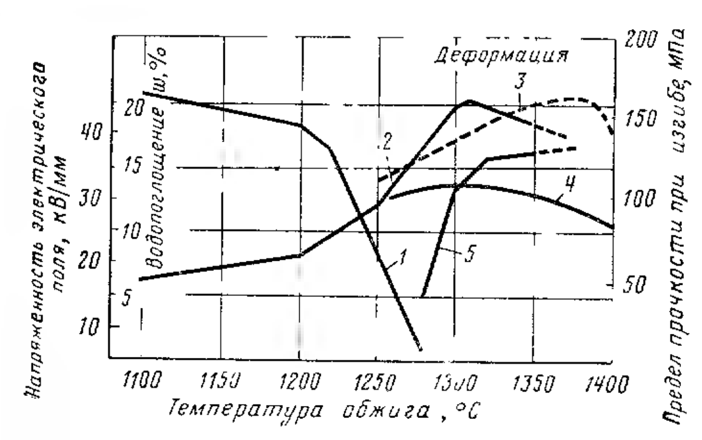
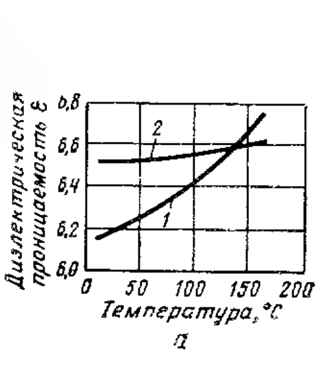
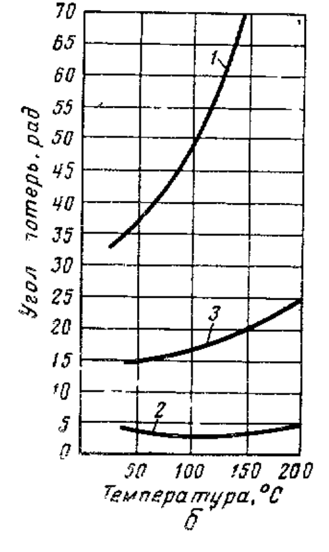


Рис. 2.27. Зависимость электрической (*1*) и механической (*2*) прочности высоковольтного фарфора, водопоглощения (*3*), электрической (*4*) и механической (*5*) прочности стеатита от температуры обжига

Рис. 2.28. Влияние повышения температуры на диэлектрическую проницаемость (*а*) и диэлектрические потери (*б*):

1 — изоляторный фарфор; *2* — ультрафарфор; *3* — радиофарфор





ввода в массу тонкомолотого технического глинозема и снижения содержания в массе полевого шпата.

Электрофизические свойства формируются в черепке изделий в процессе обжига и возрастают до определенной температуры обжига (рис. 2.27), снижаясь при дальнейшем повышении температуры вследствие пережога, сопровождающегося увеличением закрытых пор в фарфоре и количества стеклофазы (рис. 2.28).

Огнеупорность

По огнеупорности керамические материалы делят на три группы: огнеупорные, выдерживающие воздействие температур 1580° С и выше, тугоплавкие, выдерживающие воздействие температур от 1350 до 1580° С, и легкоплавкие, выдерживающие воздействие температур ниже 1350° С. Огнеупорность отдельных материалов приведена ниже.

Огнеупорность материалов, °С

Фарфор	1630—1680
Фаянс твердый	1650—1670
Тонкокаменные материалы	1600—1630
Майолика	1000—1200
Огнеупорные материалы:	
шамотные	1580—1750
динасовые	1690—1750
высокоглиноземистые	1750—2000
корундовые (95—99% Al_2O_3)	1850—2000
карборундовые	1850—1900
муллит плавленый	1820—2000
каолин	1740—1770
огнеупорная глина	1580—1750
кварц жильный	1750—1770

Требование огнеупорности предъявляется к огнеупорным керамическим материалам и к отдельным видам тонкокерамических изделий специального назначения. К изделиям хозяйственно-бытового и архитектурно-художественного назначения такое требование не предъявляется.

Коррозионная (химическая) стойкость

Поверхность керамических изделий в процессе эксплуатации разрушается в результате коррозионного (разрушение под влиянием внешней среды — химическое взаимодействие и растворение) и эрозионного (разрушение от механических воздействий) воздействий. Часто эти два фактора совместно воздействуют на изделия в процессе их эксплуатации.

Коррозию керамических изделий различают по виду коррозионной среды, которую делят на газовую (инертный газ и химически активный газ) и жидкостную (кислотная, солевая, щелочная, морская, речная, жидкометаллическая, в расплаве силикатов), по характеру разрушения (равномерная и неравномерная: избирательная, поверхностная, коррозионное растрескивание, местная) и процессам, в них происходящим.

Коррозионному воздействию среды более подвержена стекловидная фаза керамического материала. Факторы, вызывающие коррозию керамических материалов, разделяются на внутренние (термодинамическая стойкость, состояние поверхности, структура и состав) и внешние (температура среды, перепад температур в системе, скорость потока агрессивной среды и его динамическая характеристика, соотношение между объемом агрессивной среды и поверхностью материала, состав агрессивной среды и др.). Различают два основных вида химической стойкости керамики — кислото- и щелочестойкость.

Химическая стойкость глазурованных керамических изделий характеризуется потерей массы (не более 2—3 %) измельченного материала, обработанного соответствующим реагентом (кислотой, щелочью), и подсчитывается по формуле

$$K = \frac{Q_1}{Q_0} 100,$$

где Q_1 и Q_0 — масса испытуемого материала соответственно до и после обработки реагентом.

Химическая стойкость глазурного покрова определяет санитарно-гигиенические свойства посуды.

В отличие от химического разрушения пористых материалов в результате проникания агрессивных сред в толщу материала разрушение глазурного покрова происходит снаружи при растворении (выщелачивании) гомогенного твердого материала в жидкости.

Таблица 2.12

Химическая стойкость (по растворимости) керамических материалов

Материал	Растворимость, %	
	в кислоте	в щелочи
Форстеритовая керамика	5–6	11–12
Фарфор	3–6	12–14
Стеатитовая керамика	0,5–0,8	5–6
Тонкокаменная	4–6	12–21
Кордиеритовая	2–3	14–15
Ситалл, шлакоситалл	0,1–0,2	6–8

Выщелачивание может происходить как в кислой, так и в щелочной среде. При кислотном выщелачивании на керамической поверхности образуется защитный слой кремнекислоты. При щелочном выщелачивании процесс захватывает кристаллическую решетку, в результате чего происходит перестройка вещества. Количество щелочных и щелочноземельных оксидов и соотношение SiO_2 к Al_2O_3 в глазури определяют химическую стойкость ее (табл. 2.12).

Химическая стойкость материалов зависит от химического и фазового состава материала, его пористости и структуры.

Химическая стойкость керамической посуды хозяйственного назначения не регламентируется.

Эстетические свойства

К эстетическим свойствам фарфоровой и фаянсовой посуды относятся белизна, блеск глазури, просвечиваемость (фарфор), форма, чистота красок и качество декора.

Белизна. Спектральный состав светового потока, отраженного поверхностью изделия, определяет зрительное восприятие цвета материала. Требование белизны предъявляется только к фарфоровым и фаянсовым изделиям.

Количественную оценку цвета устанавливают колориметрическим методом. Цветовой тон определяется длиной волны λ чистого спектрального цвета, а световой оттенок – коэффициентом отражения ρ, который для белых поверхностей близок к единице, для черных – приближается к нулю.

Если тело отражает всю лучистую энергию, оно является абсолютно белым. Наибольшей излучательной способностью обладают абсолютно черные тела [коэффициент излучения абсолютно черного тела 5,76 Вт/(м^2·°С)].

Белизну фарфоровых и фаянсовых изделий определяют по содержанию белого цвета в черепке, устанавливаемого как процент отраженного поверхностью изделия светового потока по сравнению с белизной эталона — баритовой пластинки $BaSO_4$, белизна которой принята за 100%.

Белизна изделий зависит от чистоты используемого в производстве сырья и в первую очередь от чистоты и количества введенного в массу каолина. Наибольшей белизной обладают фарфоровые изделия, в массу которых не вводилась глина, а в качестве пластифицирующей добавки использован бентонит (4—6%). Белизна изделий снижается при наличии в массе красящих оксидов (Fe_2O_3, FeO, TiO_2 и MnO_2) и корунда с коэффициентом преломления 1,760 (рис 2.29).

Несовершенство процессов обжига и использование сырья со значительно бо́льшим содержанием красящих оксидов не позволяют получать фарфор, белизна которого соответствовала бы приведенной на рис. 2.29 кривой.

С сырьем, используемым в производстве фарфоровых изделий, в массу вводится 0,8–1,2% красящих оксидов, в результате чего белизна изделий колеблется от 55 до 70%, у твердого фаянса от 70 до 83%.

Очень белый фарфор должен содержать 0,3–0,4% Fe_2O_3, белый фарфор 0,4–0,7% Fe_2O_3 и 0,10–0,14% TiO_2. При содержании 0,2–0,3% TiO_2 и 0,4–0,7% Fe_2O_3 фарфор приобретает желтоватую окраску, а при содержании 0,8% Fe_2O_3 и 0,3% TiO_2 фарфор становится цвета слоновой кости.

Влияние красящих оксидов на белизну изделий зависит от многих факторов, от гранулометрического и минералогического состава компонентов массы, температуры обжига и состояния печной атмосферы при обжиге изделий, соотношения красящих оксидов. Определенная зависимость между влиянием этих факторов не наблюдается.

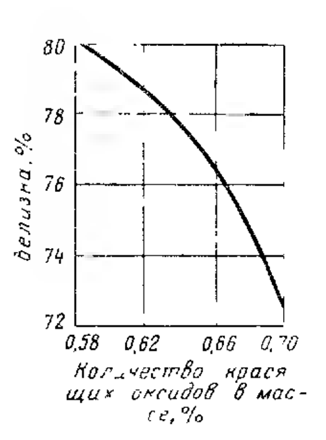


Рис. 2.29. Кривая зависимости белизны фарфора от содержания красящих оксидов

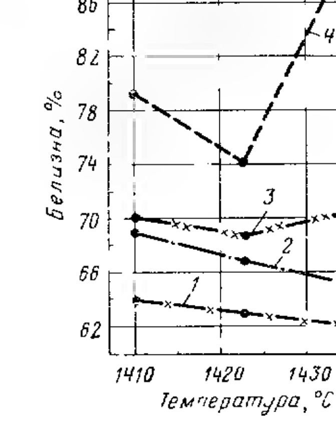


Рис. 2.30. Влияние на белизну фарфора красящих оксидов и температуры обжига

На рис. 2.30 показано влияние на белизну фарфора, изготовленного с использованием каолинов отдельных месторождений ГДР при различных температурах обжига и содержании красящих оксидов.

Белизна фарфора (см. рис. 2.31, *1*) из каолина месторождения Шпергау (0,38% Fe_2O_3; 0,42% TiO_2, соотношение 0,9 : 1) наименьшая, в то время как белизна фарфора из каолина месторождения Вольфке – наибольшая (см. рис. 2.30, *4*). 0,21% Fe_2O_3; 0,11% TiO_2, соотношение 2 : 1. Белизна фарфора из каолина месторождения Ока: 0,43% Fe_2O_3; 0,04% TiO_2, соотношение 11 : 1 (см. рис. 2.30, *2*), из каолина месторождения Зеилитца: 0,61% Fe_2O_3; 0,18% TiO_2, соотношение 3,4 : 1 (см. рис. 2.31, *3*).

Относительно высокая белизна фарфора из каолина Зеилитца объясняется также высокой пористостью (при температуре 1410° С кажущаяся пористость составляет 1,7%, истинная – 17%) по сравнению с пористостью других фарфоров и наличием нерастворенного глинозема и кремнезема в стекловидной фазе.

В рассматриваемом случае в фарфорах из каолинов месторождений Ока и Шпергау с повышением температуры белизна снижается в результате снижения содержания нерастворенного кварца, муллита и пористости, что уменьшает светорассеивание черепка изделий.

Недожженный фарфор белее нормально обожженного. Увеличение содержания в массе каолина способствует повышению белизны фарфора, глазурный покров снижает белизну изделий на 2–3%.

Исследованиями установлено, что при содержании в фарфоре менее 0,5% Fe_2O_3 и отсутствии TiO_2 цвет черепка не меняется, так как TiO_2, будучи бесцветной, влияет на окраску изделий только в присутствии Fe_2O_3. Это объясняется тем, что в зависимости от соотношения оксидов, температуры и качества восстановительной среды при обжиге фарфора могут образоваться титанат железа $Fe_2O_3 \cdot TiO_2$, имеющий темно-серый цвет, ильменит $FeO \cdot TiO_2$ черного цвета, шпинель $FeO \cdot Fe_2O_3$ также черного цвета и соединение типа $2FeO \cdot TiO_2$ светло-серого цвета, которые придают фарфоровым изделиям желтоватый и серый оттенки и снижают их просвечиваемость. «Подсинивание» массы добавлением соединении кобальта не устраняет, а всего лишь маскирует серый или желтоватый оттенок черепка.

Окраска соединениями железа и титана менее интенсивна на изделиях с пористым черепком и более интенсивна на изделиях с плотным черепком (фарфор и др.).

Белизна фарфоровых изделий при прочих равных условиях определяется не только химическим составом каолина, но и его геологическим происхождением и минералогическим составом. Этим объясняется то, что в одних случаях при повышении температуры обжига белизна изделий повышается, а в других понижается.

Значительное влияние на белизну изделий оказывает их пористость. С понижением пористости уменьшается светорассеивание черепка и ухудшается его белизна. Кварц и муллит способствуют повышению белизны изделий. Аналогичное действие оказывает и глинозем. С повышением продолжительности размола массы в шаровой мельнице белизна изделий снижается, так как уменьшается количество непрореагировавших кварца и муллита в черепке (снижается светорассеивание черепка). С повышением температуры обжига (против оптимальной для данной массы) резко увеличивается количество жидкой фазы, снижаются пористость и белизна изделий.

При обжиге фарфора в окислительной среде с тем же содержанием оксидов железа окраска черепка будет тем интенсивнее, чем выше температура обжига. В восстановительной среде трехосновные соединения железа, дающие интенсивную окраску, преобразуются в двухосновные, дающие менее интенсивную окраску. С этой целью при обжиге фарфора в интервале температур 1000—1200° С в печи поддерживают восстановительную атмосферу с содержанием CO в дымовых газах 2—3%, что способствует переходу Fe_2O_3 в FeO и образованию силикатов FeO белого цвета с голубоватым оттенком

$$Fe_2O_3 + CO = 2FeO + CO_2.$$

Определяют белизну изделий в соответствии с требованиями МРТУ 17-571—67.

Просвечиваемость. Просвечиваемость черепка фарфоровых изделий характеризуется отношением интенсивности прошедшего через него диффузно рассеянного света к интенсивности света, падающего на него, и определяется по формуле

$$\tau = \frac{\Phi}{\Phi_0} 100,$$

где Φ — световой поток, прошедший через образец,
Φ_0 — световой поток, падающий на образец.

При прохождении световых лучей через черепок изделий интенсивность потока снижается в результате поглощения света материалом и рассеивания света поверхностью изделия.

Просвечиваемость придает «теплоту» и привлекательность изделиям. Она зависит от структуры, фазового состава и толщины стенок фарфоровых изделий и колеблется в пределах 0,2—2%. Зависимость просвечиваемости фарфора от толщины черепка изделий описывается уравнением

$$\tau = \tau_0 10^{-kd},$$

где d — толщина черепка;
τ — просвечиваемость при $d = 0$;
k — показатель, характеризующий уменьшение просвечиваемости с увеличением толщины черепка;
τ_0 и k — постоянные показатели для данного фарфора.

По влиянию на просвечиваемость фарфора твердые фазы его соответствуют ряду: стекловидная фаза ≫ кварц > муллит > корунд. Просвечиваемость фарфора возрастает пропорционально удельной поверхности кварцевой составляющей. Фазы, повышающие белизну, снижают просвечиваемость фарфора. С повышением содержания в массе плавней (но не более 30%) и снижением глинозема, а также с повышением температуры обжига увеличивается количество жидкой фазы, уменьшаются пористость и белизна и повышается до определенного предела просвечиваемость черепка изделий. При этом снижается количество нерастворенного кварца и муллита, уменьшающих просвечиваемость. Тальк в фарфоровой массе повышает просвечиваемость изделий.

Красящие оксиды (Fe_2O_3 и TiO_2) влияют не только на белизну, но и на просвечиваемость фарфора. Прозрачность фарфора уменьшается с повышением содержания красящих оксидов (рис. 2.31). Это объясняется, помимо поглощения света красящими оксидами, тем, что муллит поглощает некоторое количество оксидов железа и титана, тем самым повышая коэффициент преломления.

Рис. 2.31. Просвечиваемость в зависимости от температуры обжига и содержания красящих оксидов в фарфоре с вводом каолинов следующих месторождений:

1 — Шпергау; *2* — Ока; *3* — Зеилитц; *4* — Вольфке

При увеличении содержания кварца (> 30%) и глинистых (> 50%) просвечиваемость фарфора снижается.

В пережженном фарфоре просвечиваемость уменьшается, так как возникают полости и пористость черепка возрастает.

Наибольшей просвечиваемостью обладают такие изделия, в которых по сравнению с другими образуется наибольшее количество стекловидной фазы. С увеличением стекловидной фазы при хорошем разливе глазури в ней уменьшается количество пор, что способствует повышению просвечиваемости, так как 5% пор эквивалентно в этом отношении 50% муллита. Регулируя состав глазури так, чтобы показатели преломления стекловидной фазы и муллита были близки между собой, достигают повышения просвечиваемости фарфоровых изделий.

Влияние структуры черепка на просвечиваемость меньше, чем влияние на нее красящих оксидов.

Фарфор с малым содержанием муллита и нерастворенного кварца не обладает повышенной просвечиваемостью в отличие от фарфора с минимальным содержанием красящих оксидов. С повышением тонины помола каменистых компонентов массы просвечиваемость фарфора возрастает благодаря большему растворению кварца и муллита. Просвечиваемость в значительной степени зависит также от состояния перерождения кристаллической составляющей фарфора. Хорошо оплавленный кварц крупных размеров способствует увеличению просвечиваемости фарфора.

Введение в массу 43—49% жженой кости (костяной фарфор), 2% апатита и волластонита способствует повышению просвечиваемости фарфора, так как при этом увеличивается содержание стекловидной фазы.

Блеск глазури. Блеск глазури имеет важное значение при оценке эстетических свойств изделий. Светорассеивание поверхности при направленном освещении обнаруживают по блеску, причем поверхность в направлении зеркального отра-

жения оказывается ярче, чем в других направлениях. Зрительное восприятие блеска зависит от освещения, цвета, состояния поверхности. Количественно блеск определяется как доля строго направленного (зеркально отраженного) света в общем отраженном световом потоке.

Глазурованная поверхность керамических изделий в большинстве случаев может быть отнесена к типу зеркально-диффузионных, где преобладает зеркальная составляющая в отраженном потоке. Матовые поверхности рассеивают отраженный световой поток не направленно, а диффузионно, равномерно во все стороны. В зависимости от степени шероховатости поверхности характер индикатриссы рассеивания света показан на рис. 2.32.

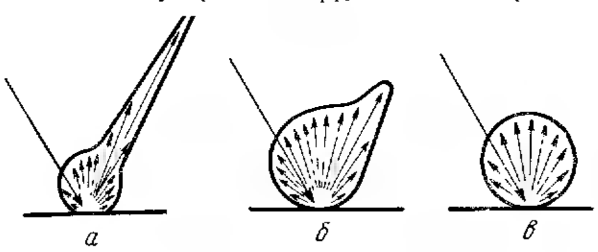


Рис. 2.32. Индикатрисы рассеяния света от поверхности: зеркальной (*а*); полуматовой (*б*); матовой (*в*)

Блеск поверхности глазурованного покрова тем больше, чем выше коэффициент преломления слоя глазури, так как с увеличением его возрастает зеркальная составляющая, создающая впечатление блеска.

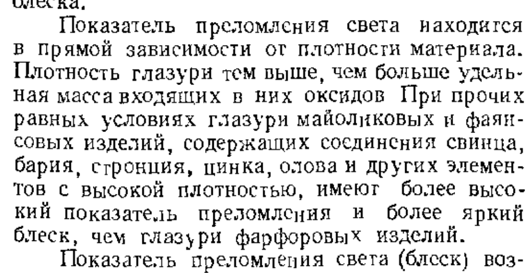


Рис. 2.33. Уменьшение блеска фарфоровой посуды после испытания песком

Показатель преломления света находится в прямой зависимости от плотности материала. Плотность глазури тем выше, чем больше удельная масса входящих в них оксидов. При прочих равных условиях глазури майоликовых и фаянсовых изделий, содержащих соединения свинца, бария, стронция, цинка, олова и других элементов с высокой плотностью, имеют более высокий показатель преломления и более яркий блеск, чем глазури фарфоровых изделий.

Показатель преломления света (блеск) возрастает при введении в состав глазури материалов, обладающих высоким показателем преломления: свинцового глета PbO 2,61, свинцового блеска PbS — 3,912, циркона $ZrSiO_4$ - 1,95, корунда Al_2O_3 - 1,76 и другие, а также при поддержании температуры при обжиге, обеспечивающей хороший разлив глазури с образованием гладкой поверхности. Дефекты глазурного покрова сухость глазури, наколы, волнистость, натеки и другие - снижают блеск глазурной поверхности.

При измерении блеска глазурного участка с мелкими наколами (как на яичной скорлупе) на фарфоровых изделиях было установлено, что показатель блеска снижается в среднем на 5 10%. Более крупные булавочные наколы могут снизить показатель блеска на 10 20%. Засорки фиксируются 0% блеска. Блеск глазури вследствие наплывов и ряби снижается примерно на 5 -20%.

При толщине слоя глазури 0,1 0,25 мм показатель блеска глазури не изменяется, тогда как при толщине глазурного покрова меньше 0,1 и более 0,25 мм качество глазурной поверхности и ее блеск ухудшаются.

Износ глазурной поверхности фарфоровых и фаянсовых изделий, возникающий в результате механического и химического воздействия в процессе эксплуатации, определяют фотометрическим методом (фотометры ФМ-1, ФБ-1 и др.). Мерой износа (потерей блеска) является количество света, отраженного под углом 30—50°, по сравнению с количеством света, отраженного от подобного образца до износа.

Блеск глазури фарфоровых изделий снижается до определенного предела даже в случае специальной обработки ее различными абразивными материалами (рис. 2.33).

Акустические свойства

Акустические свойства керамических изделий определяются их назначением. Одним из показателей высокого качества керамических изделий является способность при ударе возбуждать колебания, которые, распространяясь по массе изделия, выходят наружу в виде чистой звуковой волны (упругие механические волны) с частотой колебаний от 16 до 20 000 Гц. Наиболее чувствительно человеческое ухо к звуковой волне в диапазоне частот 1000—3000 Гц.

Структура изделий оказывает большое влияние на акустические свойства керамики. Лучшая звукопроводность достигается при увеличении в изделии стекловидной фазы, повышении плотности, отсутствии трещин и посечек.

Потребительские свойства

Условия эксплуатации керамических изделий. Формирование потребительских свойств керамических изделий начинается на стадии подбора соответствующих сырьевых материалов и технологии производства. Потребительские свойства керамической посуды определяются прежде всего ее физико-техническими и эстетическими свойствами, соответствием конструкции и размера посуды ее назначению, а также удобством пользования.

В случае несоответствия конструкции, размера, физико-механических, санитарно-гигиенических и эстетических свойств условиям эксплуатации посуды потребительские свойства частично или полностью теряют свое значение. Условия эксплуатации являются факторами, влияющими на потребительские свойства посуды, которые характеризуются комплексом показателей: возможностью использования по назначению, долговечностью, удобством пользования и внешним видом (рис. 2.34).

Каждый показатель обусловлен комплексом свойств. Эксплуатационные свойства оказывают существенное влияние на все показатели потребительских свойств посуды и, в свою очередь, определяются физико-техническими свойствами изделий, а также конструкцией, точностью размеров и формы.

Химический состав керамических изделий оказывает существенное влияние на эксплуатационные свойства изделий: кремнезем и глинозем повышают их, щелочи, наоборот, снижают.

Термодинамическая стойкость оксидов и соединений может привести к разрушению керамических материалов, даже при воздействии на них воды или водяного пара, что объясняется высокой диэлектрической проницаемостью воды. Физически это означает, что два противоположных электрических заряда взаимно притягиваются в воде с силой, в 80 раз превышающей силу их взаимодействия в воздухе.

В результате гидратации щелочных и щелочноземельных силикатов полярные молекулы воды под действием электрического поля ориентируются к катионам щелочных и щелочноземельных металлов, структурно связанных с кремнекислородным каркасом противоположно заряженным концом своего диполя. Благодаря низкой степени окисленности и большому радиусу катионы щелочных и щелочноземельных металлов (0,1 0,15 нм) легко отрываются от анионов при образовании гидратных оболочек, выщелачиваясь из решетки силикатов. Катионы Al^{3+} и Si^{4+} при высокой степени окисленности и малых размерах (0,057 и 0,039 нм) имеют прочную связь (в кремнеземе связь примерно на 50% является

ковалентной). В дальнейшем возможна диффузия водорода из воды гидратной оболочки в силикат и замещение части катионов щелочных и щелочноземельных металлов, что еще больше разрыхляет структуру керамических материалов. Большой стойкостью к воде или водяному пару будут обладать те керамические материалы, которые содержат меньшее количество стекловидной фазы, имеют кристаллическую фазу с более развитой ковалентной связью в решетке, высокую плотность и низкую пористость.

Разрушающее действие жидкости тем выше, чем больше энергия смачивания. Молекулы воды, диффундируя по стенкам капилляров и микрощелей, достигают узких участков, где давят на стенки щели

Эксплуатационные свойства
Конструкция
Размер
Возможность использования по назначению
Физико-механические свойства
Термостойкость
Теплопроводность
Плотность черепка
Твердость глазури
Прочность изделия
Долговечность
Санитарно-гигиенические свойства
Химическая стойкость глазури
Удобство в пользовании
Эстетические свойства
Декор
Форма изделия
Просвечиваемость
Блеск
Цвет
Внешний вид изделий

Рис. 2.34. Факторы, определяющие потребительские свойства керамической посуды

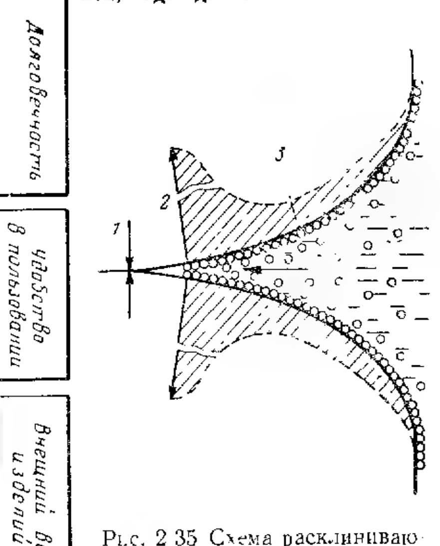


Рис. 2.35. Схема расклинивающего действия адсорбированных молекул воды:

1 — молекулярные силы сцепления, 2 — силы отталкивания (раздвигания), 3 — зона расклинивающего давления, 4 — направление смачивания и распространения трещины

с усилием, достигающим 1,0 МПа. При этом наибольшие давления расклинивания возникают в устьях трещин, т. е. в наиболее глубоких частях микротрещин (рис. 2.35).

Прочность неглазурованной обожженной керамики в присутствии воды снижается на 20–30%, обычного фарфора – на 11%, причем с увеличением пористости черепка изделий (фаянс, майолика) прочность его уменьшается.

Напряжения, возникающие в изделиях, концентрируются в местах резких изломов в их конструкции и в местах приклеивания приставных деталей. Поэтому при конструировании изделий следует избегать острых и прямых углов, заменяя их переходами овальной формы, и, кроме того, устранять разнотолщинность черепка изделий. Микротрещины и царапины, возникающие в поверхностных слоях черепка или глазурного покрова, в результате эрозионного разрушения расширяются при одновременном возникновении новых зародышевых трещин.

Так создается зона повышенной трещиноватости (зона предразрушения). Со временем зона предразрушения становится зоной разрушения с явными признаками потери изделиями эксплуатационных свойств.

Вода, взаимодействуя с материалом, разрушает кремнекислородный каркас

$$OH^- \quad R-Si \quad O-Si \quad R \rightarrow SiO + R \quad SO$$

Группы R–SiO гидролизуются по реакции

$$R-SiO + H_2O \rightarrow R-SiOH + OH^-$$

Эти реакции предопределяют разрыв связей при увеличении трещины и характеризуют статическую усталость глазурного покрова.

Интенсивность выщелачивания в трещинах выше у многощелочных глазурей, чем у глазурей, бедных щелочами, так как обмен между подвижными щелочными ионами в глазури и ионами водорода в растворе способствует высокой концентрации гидроксильных ионов у вершины трещины.

В глазурях с высоким содержанием SiO_2 величина pH определяется интенсивностью поверхностного растворения силиконовых групп кремневой кислоты. В этом случае наблюдаются низкая концентрация гидроксильных групп в вершине трещины и более медленное выщелачивание, т. е. замедленное развитие трещины.

Развитие микротрещин в фарфоре и фаянсе может прекратиться также при пересечении микротрещин с воздушными пузырьками и порами, при пересечении с другими трещинами или крупными зернами непрореагировавшего кварца. После того как рост микротрещин прекратится, увеличение напряжения может привести к образованию новых трещин и разрушению изделий. Скорость образования трещин весьма велика, поэтому практически разрушение изделий происходит мгновенно. Наличие анизотропии и остаточных напряжений, неоднородность, дефекты материала, его структурные особенности — все это оказывает большое влияние на эксплуатационные свойства фарфоровых и фаянсовых изделий.

Наличие глазурного покрова способствует повышению эксплуатационных свойств изделий, несмотря на то что глазурный покров также подвержен разрушению, так как в нем имеются поры размером 0,7–1,7 нм и газовые пузырьки размером 10–80 мкм, в которые легко проникает водяной пар. В результате происходит выщелачивание и разрушение части щелочных оксидов.

Разрушение надглазурного декора происходит под влиянием даже чистой горячей (до температуры 80° С) воды. Механическое воздействие воды в виде сильной ниспадающей струи также разрушает декор, причем тем сильнее, чем больше окрашенная поверхность изделия. На декор влияет также состав остатков пищи на посуде.

Степень разрушения декора устанавливают по изменению качества поверхности в результате смещения длины волны одного и того же цветового оттенка, изменению яркости и блеска декора.

Конструкция изделий. Теоретические основы конструирования изделий основаны на оптимальных соотношениях между толщиной изделий и их геометрической формой с учетом сохранения высоких эксплуатационных и эстетических свойств.

Край изделий и места перехода от одних конструктивных элементов к другим также являются причиной растрескивания изделий. Канты и углы увеличивают напряжения в черепке при нагревании и охлаждении, поэтому предпочтительнее яйцеобразные, округлые формы посуды: такая посуда обладает более высокими эксплуатационными свойствами.

Увеличение толщины стенки не является гарантией более длительного срока эксплуатации изделия. Важное значение имеют правильное распределение материала по конструктивным элементам с учетом материала и условий эксплуатации изделий и недопущение их разнотолщинности, особенно изделий с пористым черепком (фаянс, майолика), поскольку коррозионные процессы протекают не только на поверхности, но и внутри материала. Изделия, обладающие наименьшей поверхностью на единицу объема и имеющие форму, приближающуюся к цилиндрической или шарообразной, имеют наиболее высокие эксплуатационные свойства.

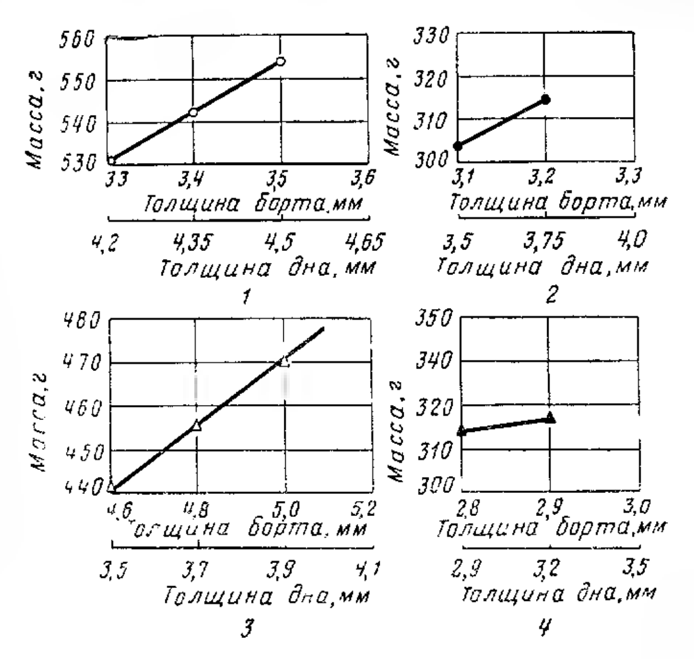


Рис. 2.36. Зависимость массы тарелок от толщины черепка:

1 — фарфоровые, 240 мм; *2* — фарфоровые, 200 мм; *3* — фаянсовые, 240 мм; *4* — из низкоспекающихся масс, 200 мм

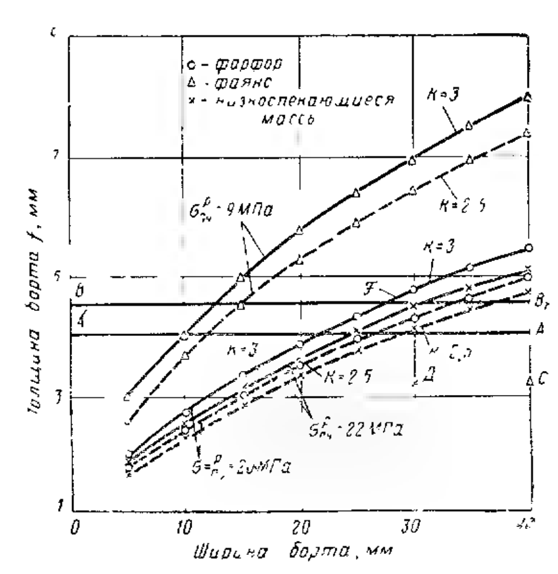


Рис. 2.37. Зависимость между шириной и толщиной борта фаянсовых тарелок

Действующие технические условия на посуду столовую и чайную не регламентируют массу, высоту, глубину, угол наклона и ширину борта. Тарелки глубокие отнесены к группе плоских изделий, основным размером которых является диаметр, а не вместимость.

Колебания толщины тарелок фарфоровых диаметром 240 мм составляет по борту 3,3—3,5 мм, по дну 4,2—4,5 мм; тарелок фарфоровых диаметром 200 мм — по борту 3,1—3,4 мм, по дну 3,5—4,3 мм; тарелок фаянсовых диаметром 240 мм — по борту 4,5—5,1 мм, по дну 3,8—4,1 мм. Если утолщение дна вызывает увеличение массы тарелок (рис. 2.36), не повышая эксплуатационных свойств, то несоответствие борта снижает их эксплуатационные свойства.

Разнотолщинность изделия (0,3—0,8 мм), создаваемая при пластическом формовании или отливке их, в большинстве случаев увеличивает массу изделий, которая техническими условиями не регламентируется.

Снижение деформации при обжиге и повышение прочности тарелок без увеличения их массы достигаются путем правильного распределения массы: в одних случаях целесообразно изменить (уменьшить) конфигурацию и толщину упорной части, в других — усилить наиболее слабые элементы — борта при математически рассчитанном соотношении ширины и толщины его.

Для этих целей может быть использована функциональная зависимость, выражаемая формулой

$$f = \sqrt{\frac{GPK_q k}{\sigma_p}}\, \sqrt{q},$$

где f — толщина борта, мм;
P — ударная нагрузка, Н;
K_q — динамический коэффициент (для фарфоровых и фаянсовых материалов $K_q = 2$);
K — коэффициент запаса ($K = 2,5 \div 3$);
$\sigma_{раст}$ — предел прочности при растяжении (для фарфора 20—35 МПа);
q — ширина борта, мм.

Таблица 2.13

Основные размеры тарелок повышенной прочности

Показатель	Вместимость тарелок, см³	
	500	250
D	225	190
D_1	177	145
d	96	75
H	46	42
K	31	24
C	4,0	4,0
l	5,6	5,0
b	53	45
m	27,5	22,5
n	7,5	7,0
f	5,6	5,3
g	26	24
ι	10	9,0
P	4,0	4,0
η	4,0	4,0

Для выбора оптимальных размеров борта построен график (рис. 2.37).

Линиями AA_1 и BB_1 обозначена верхняя граница допускаемой толщины борта для глубоких фарфоровых и фаянсовых тарелок, независимо от его ширины. Точками C и $Д$ отмечено фактическое отношение толщины и ширины борта фарфоровых тарелок (240 и 200 мм), а точками E и $Г$ фаянсовых тех же размеров. На основании проведенных расчетов разработана новая конструкция фаянсовых тарелок (рис. 2.38). Основные размеры тарелок повышенной прочности приведены в табл. 2.13.

Внедрение в производство упрочненных тарелок подтвердило их технологичность и снижение деформации при обжиге. Потребительские свойства указанных тарелок значительно выше обычных, а продолжительность их службы на предприятиях общественного питания при наличии механической мойки увеличилась более чем в 2 раза.

Точность размеров и форма. Особенности производства фарфоровых, фаянсовых, майоликовых и других керамических изделий хозяйственно-бытового назначения обусловливают трудность получения изделий точных размеров и заданной формы. Использование сырья непостоянного состава и свойств, масс нестабильного состава, формование пластическим способом или отливкой в гипсовых формах, возможные отклонения от установленных режимов сушки и обжига вызывают большие колебания величины усадки и деформации, способ-

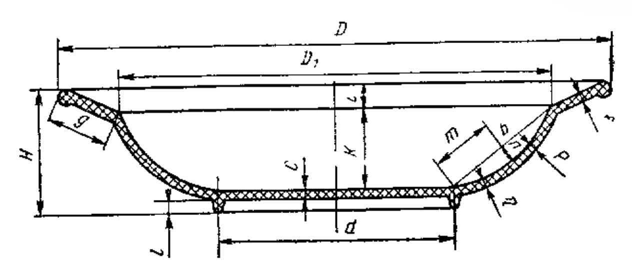


Рис. 2.38. Конструкция упрочненной фаянсовой тарелки вместимостью 500 и 250 см³

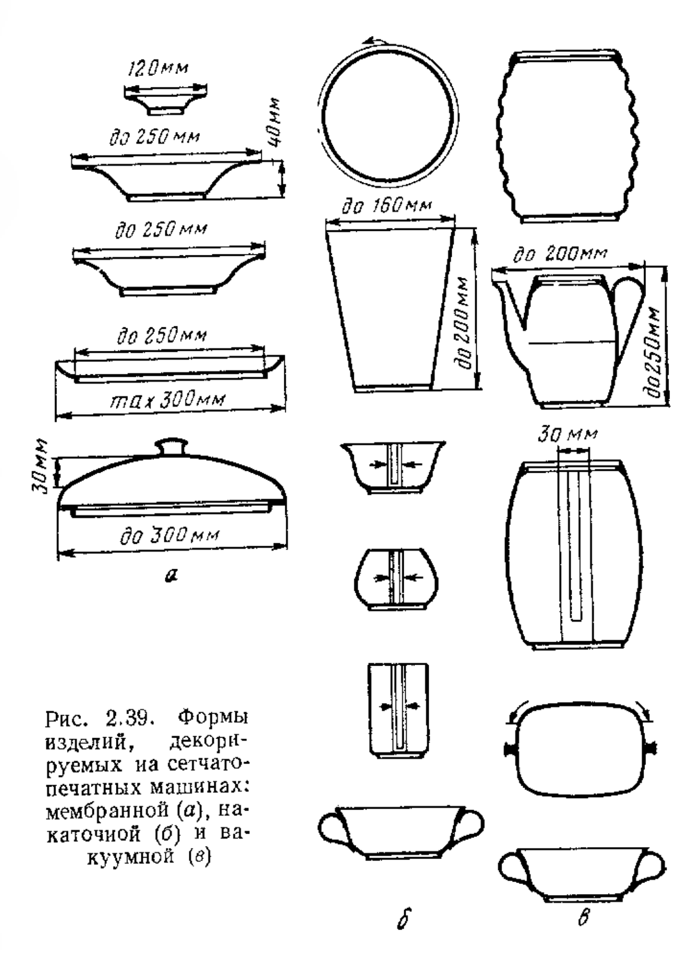


Рис. 2.39. Формы изделий, декорируемых на сетчатопечатных машинах: мембранной (*а*), накаточной (*б*) и вакуумной (*в*)

ствуют получению изделий с отклонением от утвержденных образцов как по размерам, так и по форме.

Конструкция изделий должна учитывать возможность автоматизации процесса нанесения декора на их поверхность (рис. 2.39).

Точность размеров и формы изделий может быть повышена при организации изготовления изделий полусухим способом (тарелок), способами гидростатического и горячего прессования, калибровке гипсовых и других форм, правильной конструкции изделий и строгом соблюдении технологических параметров производства.

Биологическая стойкость. При изучении бактериальных условий эксплуатации посуды следует иметь в виду степень природного загрязнения, степень загрязнения молоком, мясным соусом и мясом, степень инфицирования бактериальными культурами и возможность очистки посуды физико-химическими методами.

В наименьшей степени рост микробов наблюдается на поверхности глазурованной керамической посуды (в 2 раза по сравнению с ростом их на поверхности алюминиевой, пластмассовой и другой посуды).

Количество микробов, образующихся на поверхности посуды, убывает на керамической в 2 раза быстрее, чем на остальной посуде. Наличие даже самых незначительных царапин на поверхности посуды способствует значительному увеличению количества микробов. В меньшей мере это относится к керамической посуде.

Керамическая посуда в 5—10 раз лучше очищается (стерилизуется) при мытье водой и мылом, уксусом или содой по сравнению с другими видами посуды.

УКАЗАТЕЛЬ ЛИТЕРАТУРЫ

Августиник А. И. Керамика. Л., Госстройиздат, 1975. 592 с.

Августиник А. И., Сеткина О. А., Федорова Е. Н. «Журнал физической химии». Т. 28, 1954, № 4, с. 637 642.

Балкевич В. Л. Техническая керамика. М., Стройиздат, 1968. 200 с.

Будников П. П. и др. Химическая технология керамики и огнеупоров. М., Стройиздат, 1972. 550 с.

Бутт Ю. М., Дударев Г. П., Матвеев М. А. Общая технология силикатов. М., Промстройиздат, 1950, 584 с.

Воробьев В. А. Строительные материалы, М., «Высшая школа», 1973. 374 с.

Кингери У. Д. Введение в керамику. М., Стройиздат, 1967. 533 с.

Книгина Г. И., Вершинина Э. Н. Лабораторные работы по технологии строительной керамики и легких пористых заполнителей. М., «Высшая школа», 1972. 193 с.

Куколев Г. В. Химия кремния и физическая химия силикатов. М., «Высшая школа», 1966. 462 с.

Кутателадзе К. С., Хизанишвили И. Г., Мамаладзе Р. А. О фазовом составе перлитсодержащего фарфора.— Сб. трудов. Тбилиси, НИИстройматериалов, 1971. вып. 5, с. 20 25.

Макмиллан П. У. Стеклокерамика. М., «Мир», 1967. 263 с.

Мороз И. И. Совершенствование производства фарфоровых и фаянсовых изделий. М., «Легкая индустрия», 1973. 247 с.

Мороз И. И. Технология строительной керамики. Киев, «Вища школа», 1972. 413 с.

Мороз И. И., Олейник Л. Л., Порядкова З. С. Выбор керамических материалов для бытовой посуды по прочностным показателям. — «Стекло и керамика», 1972, № 9, с. 26—27.

Мороз И. И., Порядкова З. С. Некоторые причины сокращения срока службы фаянсовых тарелок различной формы. — «Легка промисловість», 1972, № 5, с. 38.

Мороз И. И., Порядкова З. С. Тарелки повышенной механической прочности для предприятий общественного питания. — «Легка промисловість», 1971, № 5, с. 38—40.

Мороз И. И., Саркисов Г. Г. О термической стойкости фарфора. — «Стекло и керамика», 1968, № 6, с. 27—30.

Мороз И. И., Сивчикова М. Г. Химически стойкие керамические материалы и изделия в промышленности. Киев, «Техника», 1968. 232 с.

Никулин Н. В., Кортнев В. В. Производство электрокерамических изделий. М., «Высшая школа», 1965. 278 с.

Порядкова З. С., Мороз И. И. Исследование характера разрушения тарелок в процессе эксплуатации. — «Стекло и керамика», 1970, № 8, с. 26—29.

Порядкова З. С., Мороз И. И. Повышение эксплуатационных свойств керамической посуды. — «Легка промисловість», 1970, № 3, с. 51—53.

Черепанов А. М., Тресвятский С. Г. Высокоогнеупорные материалы и изделия из окислов. М., «Металлургия», 1964. 400 с.

Шейкин А. Е. Строительные материалы. М., Стройиздат, 1968.

Юрчак И. Я. и др. Методы исследования и контроля в производстве фарфора и фаянса. М., «Легкая индустрия», 1971. 432 с.

Gropkorf K., Scholze H. Untersuchungen zur chemischen Härtung von Glasuren. — «Berich Dtsch. Keram. Gese», 1970, 47, № 9, p. 556—562.

РАЗДЕЛ II
СЫРЬЕ

Глава 3
ГЛИНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Классификация глинистого сырья

Глинами называют мелкообломочные осадочные породы, состоящие из гидроалюмосиликатов и полиминеральных примесей. Тонкодисперсная часть сообщает глинам важнейшие физико-технические свойства — пластичность, способность принимать определенную форму в пластическом состоянии и сохранять приданную форму после высушивания. После обжига глины приобретают прочность, а также огне- и водостойкость. Примеси непластичных минералов (кварц, полевой шпат, известняк) отощают глины. Примеси металлических соединений Fe, Ti, Cu после обжига окрашивают глины в различные цвета, вплоть до красных и черных. Наиболее чистые разновидности могут иметь белый, кремовый, сероватый цвет (каолины, беложгущиеся глины).

Глинистое сырье классифицируют по следующим признакам: по огнеупорности (табл. 3.1), содержанию оксидов $Al_2O_3 + TiO_2$ в прокаленном состоянии (табл. 3.2), содержанию красящих оксидов Fe_2O_3 и TiO_2 в прокаленном состоянии (табл. 3.3), содержанию тонкодисперсных фракций (табл. 3.4), а также по

Таблица 3.1

Классификация по огнеупорности

Группы глинистого сырья	Огнеупорность, °С	Обозначение
Огнеупорные	Свыше 1580	О
Тугоплавкие	1350—1580	Т
Легкоплавкие	Ниже 1350	Л

Таблица 3.2

Классификация по содержанию оксидов $Al_2O_3 + TiO_2$ в прокаленном состоянии

Группы глинистого сырья	Содержание $Al_2O_3 + TiO_2$, %	Обозначение
Высокоосновные	Более 40	Во
Основные	30—40	Ос
Полукислые	15—30	Пк
Кислые	Менее 15	К

Таблица 3.3

Классификация по содержанию красящих оксидов в прокаленном состоянии

Группы глинистого сырья	Содержание Fe_2O_3, %	Содержание TiO_2, %
С весьма низким содержанием красящих оксидов	—	До 1
С низким содержанием красящих оксидов	Менее 1,5	Менее 1
Со средним содержанием красящих оксидов	Свыше 1,5 до 3	Свыше 1 (до 2)
С высоким содержанием красящих оксидов	Более 3	Более 2

Примечание. Глинистое сырье со средним и высоким содержанием красящих оксидов оценивают также по равномерности окраски обожженного черепка.

Таблица 3.4

Классификация по содержанию тонкодисперсных фракций

Группы глинистого сырья	Содержание частиц, %, размером менее	
	10 мкм	1 мкм
Высокодисперсные	Более 85	Более 60
Дисперсные	40–85	20–60
Грубодисперсные	Менее 40	Менее 20

Примечание. При наличии обоих показателей (содержание частиц размером менее 1 и менее 10 мкм) классификация производится по содержанию частиц размером менее 1 мкм.

спекаемости, пластичности и по содержанию крупнозернистых включений. Все перечисленные классификации приведены ниже.

Классификация по спекаемости

А. В зависимости от степени спекания

Группы глинистого сырья:	Показатель водопоглощения, %, при отсутствии признаков пережога
сильноспекающиеся	Не более 2
среднеспекающиеся	» » 5
неспекающиеся	Более 5

Примечания: 1. Указанные значения водопоглощения должны быть не менее чем в двух температурных точках с интервалом 50° С.

2. Признаками пережога являются деформация образца, видимое вспучивание или снижение его плотности более чем на 100 кг/м³.

Б. В зависимости от температуры спекания

Группы глинистого сырья:	Температура спекания, °С
низкотемпературного спекания	До 1100
среднетемпературного спекания	Свыше 1100 (до 1300)
высокотемпературного спекания	Свыше 1300

Примечание. По температуре спекания классифицируют только спекающееся глинистое сырье.

В. Классификация по пластичности

Группы глинистого сырья:	Число пластичности
высокопластичные	Более 25
среднепластичные	Свыше 15 до 25
умереннопластичные	7–15
малопластичные	Менее 7
непластичные	Не дают пластичного теста

Классификация по содержанию крупнозернистых включений

А. По количеству включений

Группы глинистого сырья:	Содержание включений, %, размером более 0,5 мм
с низким содержанием включений	Не более 1,0
со средним содержанием включений	1—5
с высоким содержанием включений	Более 5

Б. По размеру включений

Группы глинистого сырья:	Размер преобладающих включений, мм
с мелкими включениями	Менее 2
со средними »	2–5
с крупными »	Более 5

В. По виду включений

Группы глинистого сырья:	Характер преобладающих включений
с кварцевыми включениями	Кварцевый песок, кварц, кварциты, сланцы, обломочные силикатные горные породы и др.
» железистыми »	Сидерит, пирит, лимонит, гидрооксиды железа и др.
» карбонатными »	Кальцит, доломит и др.
» гипсовыми »	Гипс
» органическими »	Растительные остатки, торф, уголь и др.

Маркировка глинистого сырья для керамической промышленности производится в соответствии с обозначениями, приведенными в табл. 3.1 и 3.2, причем перед буквенными обозначениями указывается наименование месторождения. Пример маркировки: Сединская-Т-Пк (тугоплавкая полукислая глина Сединского месторождения).

Классификация запасов месторождений сырья для производства тонкой керамики дана ниже.

Классификация запасов месторождений сырья для производства тонкой керамики

Балансовые	Запасы, использование которых экономически целесообразно
Забалансовые	Запасы, использование которых в настоящее время экономически нецелесообразно (удаленность от энергетических ресурсов, сложные горные условия, малая мощность месторождений)
В зависимости от степени изученности месторождения запасы подразделяются на категории А, В, C_1, C_2:	
категория А . . .	Полностью выявлены условия залегания, природные типы и промышленные сорта сырья, их соотношение и пространственное расположение, технологические свойства сырья и условия эксплуатации
» В . . .	Выявлены основные особенности условий залегания, природные типы и промышленные сорта сырья, закономерности их распределения без точного пространственного расположения, основные технологические свойства и условия эксплуатации
» C_1	В общих чертах выявлены условия залегания, природные типы, промышленные сорта, технологические свойства и условия эксплуатации
» C_2 . . .	Предварительно оценены условия залегания, форма и распространение залежей. Качество определено по единичным пробам и образцам

Кристаллохимическая структура глинистых минералов

К а о л и н и т $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ — глинистый минерал с кристаллической структурой, составленной слоем тетраэдров (рис. 3.1), сочлененной со слоем октаэдров (рис. 3.2). Тетраэдрические позиции заполнены катионами кремния (рис. 3.3), октаэдрические - катионами алюминия. Частицы каолинита представляют собой более или менее четкие кристаллы гексагональной формы (рис. 3.4) размером около 1 мкм. Плотность каолина (2,41 2,63) 10^3 кг м^3; показатели преломления N_g 1,567 — 1,566; N_p 1,561 — 1,560.

В переотложных (вторичных) каолинах частицы имеют неправильную форму: обломанные края, иногда размытые очертания и меньшии размер частиц.

Г а л л у а з и т $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ и $4H_2O$ глинистый минерал кристаллической структуры, аналогичной структуре каолинита. Частицы галлуазита имеют форму трубочек либо гексогональных призм. Размер кристаллов 0,05—

0,2 мкм при длине 0,1 -1,0 мкм. Плотность (2,0—2,2) 10^3; N_g = 1,550; N_p = 1,507.

С л ю д а и г и д р о с л ю д а — широко распространенный минерал с чрезвычайно разнообразным химическим составом. С химической точки зрения слюды являются алюмосиликатными минералами с широкой системой ионных замещении,

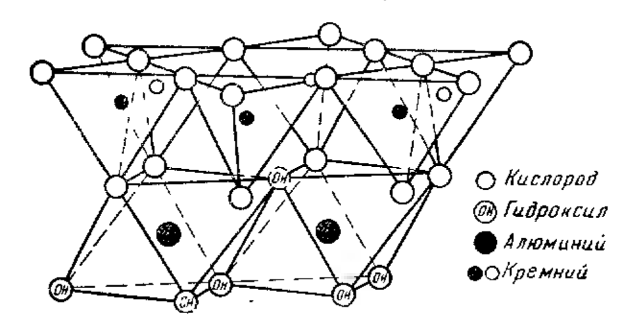


Рис. 3.1 Схема структуры каолинита

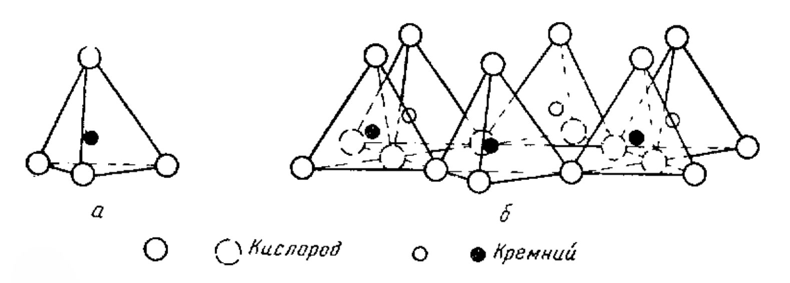


Рис. 3.2. Схема отдельного октаэдра (*а*) и октаэдрической сетки структуры (*б*)

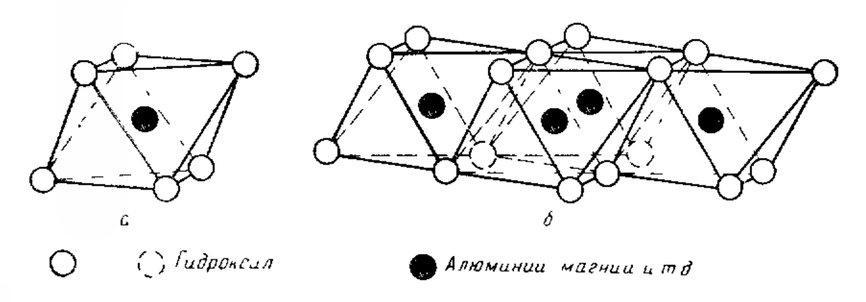


Рис. 3.3. Схема отдельного кремнекислородного тетраэдра (*а*) и сетки тетраэдров (*б*), расположенных по гексагональному мотиву

образующей изоморфные смеси. Кристаллическая структура образуется двумя сетками тетраэдров, обращенных друг к другу вершинами и соединенных с помощью октаэдрической сетки. В соответствии с особенностями химического состава слюды подразделяются на подгруппы. биотит $K(MgFe^{2+})_2(Si\,Al)\,O_{10}\,(OH)_2$, мусковит $K_2Al_2\,(Si_3Al)\,O_{10}\,(OH)_2$, маргарит $CaAl_2\,(Si_2Al_2)\,O_{10}\,(OH)_2$.

В глинах и почвах непрерывно происходит процесс гидролиза слюд, в результате чего между слюдой и каолинитом образуются промежуточные продукты. Соотношение $SiO_2 : R_2O_3$ может изменяться от 1,5 до 4,0. Встречается несколько разновидностей частиц гидрослюдистых минералов: изометричные, слюдоподобные пластинки или чешуйки неодинаковой толщины, иногда со следами расщеп-

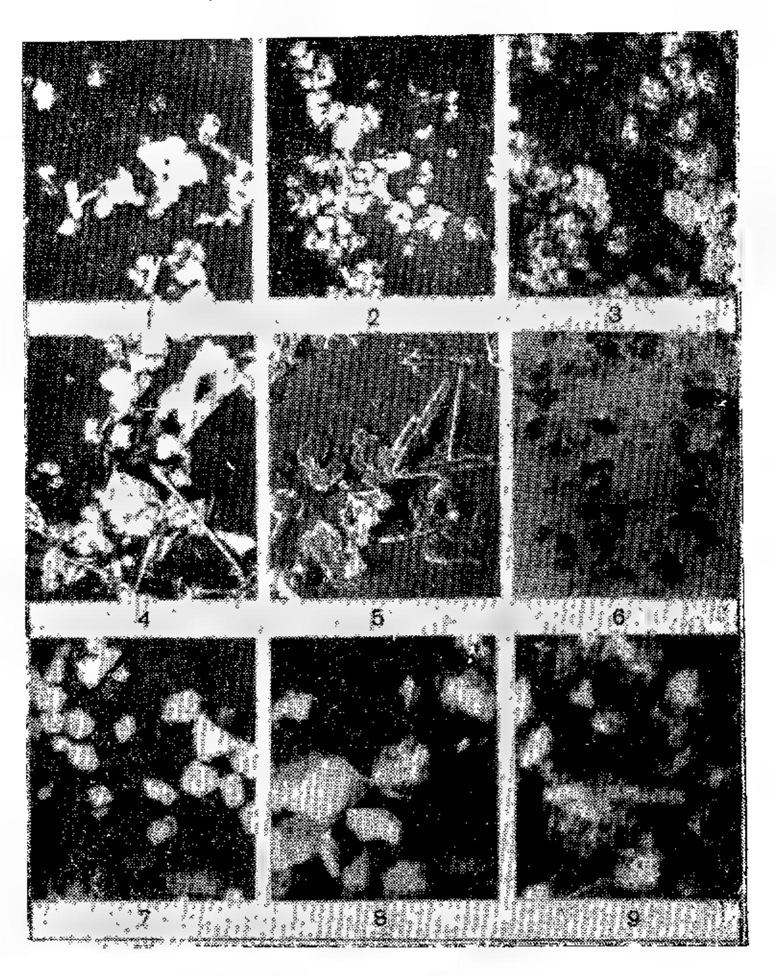


Рис. 3.4. Электронно-микроскопические фотографии каолинита из различных месторождений каолина:

1 — Глуховецкого, *2* — Просяновского, *3* — Дубровского: *4* — Турбовского; *5* Пологского *6* - Глуховского, *7* — Береговского, *8* — Дубриничского, *9* — Квасовского

ления и скалывания, а также частицы удлиненно-пластинчатой формы с тупыми или заостренными концами, полупрозрачные. Плотность гидрослюд (1,78—2,81)10^3 кг м^3; N_g 1,605 ÷ 1,565; N_p · 1,570 ÷ 1,535.

М о н т м о р и л л о н и т Ca, $Mg \cdot O \cdot Al_2O_3 \cdot 4 - 5SiO_2 \cdot H_2O$ — глинистый минерал с кристаллической структурой, состоящей из сеток тетраэдров, обращенных друг к другу вершинами и соединенных с помощью октаэдрической сетки

Таблица 3.5

Координационные числа некоторых катионов в структурах силикатов

Катион	Группы	Координационное число	Пример структур
B^{3+}	Треугольники [BO]	3	Гамбергит
	Тетраэдры $[BO_4]$	4	Данбурит, борацит
Be^{2+}	Тетраэдры $[BeO_4]$	4	Все соединения Be
Si^{4+}	Тетраэдры $[SiO_4]$	4	Все силикаты и модификации SiO_2, силикатные стекла
Al^{2+}	Тетраэдры $[AlO_4]$	4	Группа силлиманита (частично) в алюмосиликатах с замещением
	$[AlO_5]$	5	Андалузит
	Октаэдры $[AlO_6]$	6	Корунд, каолинит, берилл, гранаты, кианит и др.
Ti^{4+}	Октаэдры $[TiO_6]$	6	Рутил, анатаз, титанит
Fe^{3+}	Тетраэдры $[FeO_4]$	4	Железистый ортоклаз
	Октаэдры $[FeO_6]$ $[MgO_4]$	6	Шпинели, группа меллита и гранаты
Mg^{2+}	Почти правильные октаэдры MgO_6	6	Олиенны, пироксены, амфиболы и большинство силикатов М
	MgO_8	8	Пироп
Fe^{2}	$[FeO_4]$	4	Ставролит, шпинель
	$[FeO_6]$	6	Большинство силикатов
	$[FeO_8]$	8	Альмандин
Zr^{4+}	$[ZrO_6]$	6	Ловенит
	$[ZrO_8]$	8	Циркон (ловозерит)
Na^{+}	$[NaO_6]$	6	Анальцим, нетролит, ловенит
	$[NaO_8]$	8	Щелочные пироксены, альбит, ловозерит
Ca^{2+}	$[CaO_6]$	6	Монтичеллит, волластонит, гидросиликаты кальция
	$[CaO_7]$	7	Ловени., титанит, сколецит
	$[CaO_8]$	8	Пироксены и амфиболы, анортит, ионы О находятся на разных расстояниях
Ba^{2+}	$[BaO_6]$	6	Бенитоит
	$[BaO_{12}]$	12	Бенитоит, O^{2-} находятся на несколько большем расстоянии, чем другие 6 атомов кислорода

(рис. 3.5). Наблюдается изоморфизм катионов. Нестехиометричность замещений компенсируется гидратированными обменными катионами в межслоевом пространстве, способном менять размеры при внедрении молекул воды или органических соединений. Химический состав может быть выражен формулой

$$m\{Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2\}p(Al, Fe)_2(Si_4O_{10}),$$

которая указывает на переменное соотношение тетраэдрических и октаэдрических слоев. Соотношение $SiO_2 : RO_3$ колеблется в пределах 3,5—9,0. Существует несколько разновидностей кристаллов монтмориллонита: тонкочешуйчатые, сильно

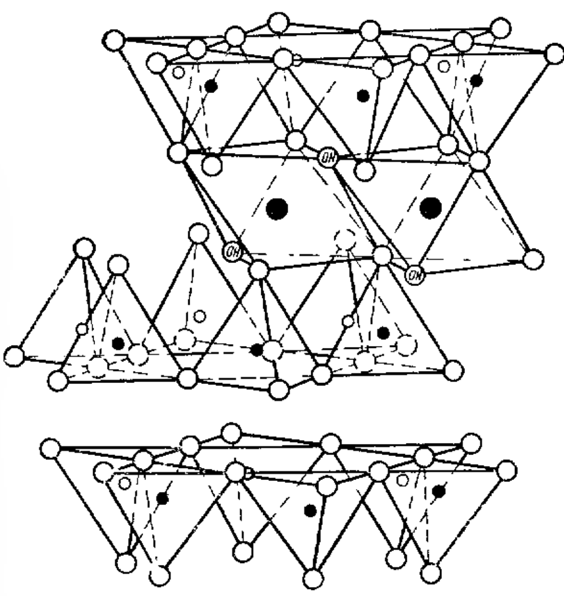


Рис. 3.5. Схема структуры монтмориллонита

разбухшие в воде и теряющие четкость очертаний; удлиненно-чешуйчатые с частично четкими, частично расплывчатыми контурами, плохо набухающие; крупночешуйчатые, с острыми шиповидными выступами на ребрах, слабо набухшие. Плотность (2,0—2,5) 10^3; $N_g = 1{,}527 \div 1{,}510$; $N_p = 1{,}492 \div 1{,}503$.

Координационные числа некоторых катионов в структурах силикатов приведены в табл. 3.5.

Глава 4

СВОЙСТВА ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Физико-химические и технологические свойства сырья для керамических изделий определяются минералогическим и химическим составом сырья, наличием растворимых солей, составом обменного комплекса, формой и размером частиц, гидрофильностью и характером структуры, образующейся в системе глина — вода, отношением к нагреванию.

Изделия тонкой керамики изготовляют из смесей глин, плавней и отощителей, в которых большую часть составляют глины и каолины, определяющие физико-химические свойства масс.

Минералогический состав

Основная составляющая глинистого сырья, используемого в производстве тонкой керамики, представлена гидросиликатами, образующими каолинит, монтмориллонит и гидрослюды (переходная стадия между каолинитом и собственно слюдами). Полезными примесями являются кварц, галлуазит, бейделит, полевые шпаты. Вредными примесями являются карбонаты кальция и магния (особенно крупнозернистые), рутил, гематит, магнетит и другие железосодержащие минералы, пирит, гипс и другие сернистые минералы. Присутствие в виде акцессорных примесей циркона, турмалина, граната, хлорита, дистена и других не влияет на качество сырья.

Молекулярная масса и плотность минералов, наиболее широко применяемых в производстве керамики, приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Молекулярная масса и плотность минералов, наиболее широко применяемых в производстве керамики

Минерал	Молекулярная формула	Молекулярная масса	Плотность, кг/м³·10⁻³
Алебастр (гипс)	$CaO \cdot SO_3 \cdot 2H_2O$	172	2,3
Альбит	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	524	2,6
Аммонинт	$Al_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 9H_2O$	344	1,8
Анортит	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	278	2,75
Асбест	$CaO \cdot 3MgO \cdot 4SiO_2$	417	2,9–3,2
Боксит	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	158	–
Биотит	$K_2O \cdot 4MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$	837	2,8–3,2
Борацит	$6MgO \cdot MgCl_2 \cdot 8B_2O_3$	894	2,9–3,0
Боронатрокальцит	$Na_2O \cdot CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 12H_2O$	682	1,6–1,8
Борокальцит	$CaO \cdot 2B_2O_3 \cdot 4H_2O$	267	—
Витерит	$BaO \cdot CO_2$	197	4,2–4,3
Доломит	$MgO \cdot CaO \cdot 2CO_2$	184	2,85–2,95
Кизельгур	$SiO_2 \cdot H_2O$	78	
Корунд	Al_2O_3	102	3,9–4,0
Кварц	SiO_2	60	2,653
Криолит	$3NaF \cdot AlF_3$	210	2,9–3,0
Каолин	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	258	2,2–2,6
Лейцит	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$	436	2,5
Микроклин	$K_2(Na_2)O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	552	2,5–2,6
Мусковит	$K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 7H_2O$	796	2,76–3,1
Ортоклаз	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	556	2,5–2,6
Рутил	TiO_2	80	4,2–4,3
Силиманит	$Al_2O_3 \cdot SiO_2$	162	3,23–3,24
Тальк	$3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$	379	2,6–2,8
Титанит	$CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$	196	3,4–3,6
Шпинель	$MgO \cdot Al_2O_3$	142	3,5–4

Химический состав

Химический состав глин позволяет ориентировочно определить пригодность их для изделий тонкой керамики, составить предварительное суждение о некоторых технологических свойствах и минералогическом составе основных минералов и примесей. Данные химического состава сырья используются в технологических расчетах составов масс и глазурей. Так, значительное содержание SiO_2 свидетельствует о присутствии в сырье кварца; высокий процент Al_2O_3 обусловливает огне-

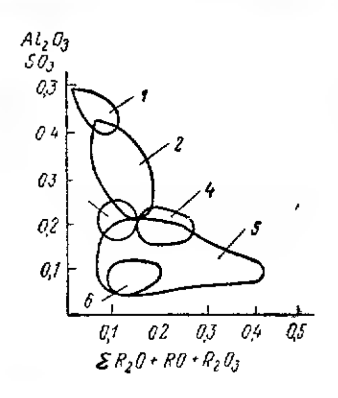


Рис. 4.1. Диаграмма размещения шести главнейших групп глин в зависимости от их химического состава.

1 — глины для тонкой керамики и огнеупорных (шамотных) изделий, 2 — глины для канализационных труб, плиток для полов, каменных изделий, 3 — глины для гончарных изделий, 4 — глины для черепицы, 5 — глины для строительного кирпича; 6 — глины для клинкерного кирпича

упорность сырья, а низкое содержание Al_2O_3 при повышенном количестве оксидов щелочных и щелочноземельных металлов свидетельствует о легкоплавкости его; преобладающее содержание Na_2O указывает на меньшую вязкость расплава при обжиге; высокий процент гигроскопической влаги обусловливает пластичность глин; повышенное содержание красящих оксидов — появление окраски черепка после обжига.

На рис. 4.1 приведена диаграмма размещения важнейших групп глин в зависимости от их химического состава.

Величина частиц

В зависимости от размера частиц (мм) керамическое сырье подразделяют.

По Зегеру:

Грубый песок	Более 0,333
Мелкий »	0,04 0,333
Пылевидный песок	0,025—0,04
Шлюф	0,025—0,01
Глинистое вещество	Менее 0,01

По Аттербергу:

Гравий	0,2—2,0
Грубый песок	0,2 -0,02
Тонкий »	0,02 -0,002
Шлюф	0,002 -0,0002
Натуральная глина	0,0002—0,0002

В большинстве глин размер частиц составляет менее 0,01 мм.

Характеристика глинистых материалов по размеру частиц — гранулометрическому (дисперсному) составу — используется для предварительной оценки керамических свойств сырья и масс.

Величина отдельных частиц определяет коллоидно-химические свойства глин и масс. Так, большое количество мелкой фракции увеличивает водосодержание масс, усадку их при сушке и снижает температуру спекания при обжиге.

Ионный обмен

Глинистые минералы обладают свойством сорбировать ионы и превращать их в обменные при взаимодействии в водном растворе. Обменные реакции являются стехиометрическими, т. е. протекают на наружной части глинистых частиц и не влияют на структуру алюмосиликатных пакетов.

Мерой емкости обмена (емкости поглощения) принято количество катионов или ионов (г/моль·10^3), поглощенных 100 г глины и способных к обмену. Глины,

насыщенные одним катионом, обозначаются соответственно Na-глина, Са глина и другие.

Прочность связи катионов с глиной зависит от степени их окисленности и атомной массы, с повышением которой емкость поглощения усиливается. В ряду $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+ > Al^{3+} > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ слева направо прочность (энергия) падает, а замещаемость катионов возрастает. Величина емкости поглощения отдельных глин приведена в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Величина емкости поглощения глин, г/моль·10^3

Глины	Вид ионов	
	катионы	анионы
Каолины	3—9	—
Каолинитовые глины	9—20	7—20
Гидрослюдистые глины	10—40	—
Галлуазит	15—40	—
Палыгорскит	20—30	—
Бентониты	40—150	20—30
Вермикулиты	100 150	—

Таблица 4.3

Изменение емкости катионного обмена, г/моль·10^3, в зависимости от размера частиц

Размер частиц, мкм	Минерал	
	каолинит	гидрослюда (иллит)
10—20	2,4	—
5—10	2,6	—
2—4	3,6	—
1,0—0,5	3,5	13—20
0,5—0,25	3,0	
0,25—0,1	5,4	20—30
0,1—0,05	9,[illegible]	27,5—41,7
Меньше 0,05	-	

Состав обменных катионов влияет на физико-химические и керамические свойства глин. В ряду Хофмайстера замещение происходит в следующем порядке:

Уменьшается ←— Толщина двойного слоя —→ Увеличивается

Уменьшается ←— Дзета-потенциал —→ Увеличивается

Уменьшается ←— Разжижаемость —→ Увеличивается

Увеличивается ←— Пластичность —→ Уменьшается

Увеличивается ←— Усадка —→ Уменьшается

Увеличивается ←— Вязкость —→ Уменьшается

Увеличивается ←— Кажущаяся плотность —→ Уменьшается

Изменение емкости катионного обмена в зависимости от размера частиц приведено в табл. 4.3.

Адсорбция анионов слабее адсорбции катионов и происходит только на ребрах кристаллов. Анионный ряд замещения можно представить в такой последовательности. $SO_4 < F < NO_3 < Cl < Br < J < CNS < PO_4 < P_2O_7 < CO_3 < OH$.

Влияние рода адсорбированных ионов на свойства суспензий глин, состав и суммарная емкость катионного обмена глинистых минералов приведены соответственно в табл. 4.4 и 4.5.

Таблица 4.4

Влияние рода адсорбированных ионов на свойства суспензий глин

Показатель	Увеличение показателя в зависимости от рода адсорбированного иона	Показатель	Увеличение показателя в зависимости от рода адсорбированного иона
Количество связанной воды (бентониты)	K < Na < H < Ca	Предел текучести каолинитовой пасты (содержание воды постоянно)	Li < Na < Ca < Ba < Mg < Al < K < Fe < H
Теплота смачивания:			
бентониты	K < Na < H < Mg < Ca	Предельный угол скручивания пасты до разрушения (содержание воды постоянно)	Fe < H < Al < Ca < K < Mg < Ba < Na < Li
каолины	H < Na < K < Ca		
Величина ξ потенциала (каолиниты, бентониты)	Ca < Mg < H < Na < K	Структурная вязкость суспензий при отсутствии значительного диспергирования глины (содержание воды постоянно)	Li – Na – K – Cs < Ca < Ba < Sr < H (в присутствии OH) OH < SiO_2 < C_2O_4 < CO_3 < SO_4 < Cl (в присутствии Na^+)
Сорбция паров воды	K < Na < Fe, Al < Be < Ba < H < Ca < Mg		
Тиксотропность жидкообразных и твердообразных суспензий	Al < Ca < Mg < K < Na < H		
Величина набухания	Fe < Al < Ba < Sr < Ca < Mg < K < Na < Li	Текучесть глинистых паст	Al < Ca < Na
Давление набухания глины:		Пластическая прочность бентонитовых паст	Ca < K < H < Na
количество воды набухания при данном давлении	Al < Ca < Na	Скорость фильтрации суспензии при растворении в воде электролитов	NaOH < Na_2CO_3 – H_2O < KCl NaCl – Na_2SO_4 < $CaCl_2$ $BaCl_2$ < CaCl BaCl – $CuSO_4$ = $MgCl_2$ < $Al_2(SO_4)_3$ < $Th(NO_3)_4$
пластичность	Li < Na < Mg < Ca < Ba < H < K		
Пористость после сушки; Скорость высушивания	Na < Ca < H < Al		
Предел прочности при изгибе после сушки	H < Ba < Na; H < Ca < Na; Cl < CO_2 < OH		

Таблица 4.5

Состав и суммарная емкость катионного обмена глинистых минералов

Минерал	Емкость обмена, г/моль·10^3			
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	суммарная
Каолинит глуховецкий	2,3	1,0	0,5	3,8
Галлуазит михайловецкий	—	—	—	6,6
Гидрослюда черкасская	7,5	0,2	1,7	9,4
Монтмориллонит черкасский	61,3	8,2	1,3	70,8
Монтмориллонит пыжевский	89,0	9,93	1,3	100,3
Монтмориллонит курцевский	76,0	15,03	3,0	94,03
Монтмориллонит махарадзевский	30,9	8,70	40,8	80,24
Монтмориллонит надиевский	28,9	1,8	4,0	34,7
Палыгорскит черкасский	—	Преобладает	—	29,4
Глина часовъярская	21,5	2,5	2,4	26,4
Каолин дубровский	7,7	0,37	1,3	9,4
Бентонит горбский	23,94	12,02	2,37	38,33
Глина (палыгорскит) монтмориллонитовая	—	Преобладает	-	41,6

Гидрофильность глин

В глинистых суспензиях вода разделяется на связанную (прочно и рыхло связанную) и свободную, содержащуюся в порах и капиллярах.

Толщина диффузных оболочек колеблется в зависимости от природы поверхности частиц дисперсной фазы от нескольких молекул до нескольких десятков или сотен молекул. Водные оболочки обладают свойствами упругого твердого тела (характеризуются модулем сдвига и пределом текучести), меняющимися с толщиной и скачкообразно переходящими на границе свободной воды к свойствам последней.

Мера гидрофильности (коэффициент фильности) — отношение теплот смачивания глины водой и неполярным бензолом.

Гидрофильность поверхности характеризуется количеством воды, связанной единицей поверхности.

Адсорбционно-связанная вода обладает повышенной плотностью (1,2—2,4 г/мм), пониженной теплоемкостью (0,16—0,17 Дж/кг·10^3), электропроводностью; температура замерзания ее —78 С. Связанная вода не является растворителем.

Максимальная гигроскопичность — количество поглощенной воды при относительной упругости водяных паров — 0,94.

Гидрофильные свойства некоторых глинистых материалов приведены в табл. 4.6.

Таблица 46

Гидрофильные свойства глинистых материалов

Глинистые породы	Теплота смачивания (после удаления воздуха), мДж/кг,	Удельная поверхность (после удаления воздуха) S, $м^2 \cdot кг^{-1} \cdot 10^{-3}$	Количество связанной воды A, %	Коэффициент фильности
Каолин Глуховецкого месторождения . . .	8,78	76	1,23	2,2
Каолин Просяновского месторождения . . .	2,09	19	—	—
Глина Часовъярского месторождения	23,4	198	5,12	3,2
Бентонит Пыжевского месторождения . . .	85,1	760	20,2	3,0
Бентонит Горбского месторождения . . .	48,7	422	11,6	—

Реологические свойства

Частицы глины в коллоидной системе глина — вода в результате действия молекулярных сил, сконцентрированных в особых точках поверхности — на ребрах, повреждениях, линейных границах кристаллов, — образуют сплошную пространственную сетку, представляющую как бы единый агрегат.

Структурированная дисперсная система обладает характерными механическими свойствами — упругостью, вязкостью, прочностью, пластичностью.

В дисперсных системах, частицы которых разделены слоем дисперсионной среды, являющейся гидродинамической связкой, коагуляционные структуры приобретают пластично-вязкие свойства. Увеличение толщины водных оболочек оказывает пластифицирующее действие на систему.

В общем случае структурно-механические свойства водных дисперсий глин могут характеризоваться следующими независящими друг от друга константами:

м о д у л и у п р у г о с т и (сдвига) ε — модуль $\varepsilon_1 = P/\xi'_0$, соответствующий быстрой эластической деформации; модуль $\varepsilon_2 = P/(\xi'_m - \xi'_0)$, соответствующий медленной эластической деформации; равновесный модуль

$$\varepsilon = P/\xi'_m = \varepsilon_1\varepsilon_2/(\varepsilon_1 + \varepsilon_2); \quad 1/\varepsilon = 1/\varepsilon_1 + 1/\varepsilon_2,$$

соответствующий полному развитию эластической деформации;

в я з к о с т ь: наибольшая предельная ньютоновская вязкость η_0, т. е. условно-постоянная вязкость практически неразрушенной структуры; наименьшая постоянная вязкость практически предельно разрушенной структуры η^*_m; наибольшая пластическая вязкость (шведовская) $\eta_1 = (P - P_{K_1})/(d\varepsilon'/d\tau)$; наименьшая пластическая вязкость (бингамовская) $\eta^*_m = (P - P_{K_2})/(d\varepsilon'/d\tau)$; вязкость упругого последействия — развития медленной эластической деформации η_2; эффективная (структурная) переменная вязкость η, убывающая с повышением напряжения $\eta_0 > \eta(P) > \eta_m$;

г р а н и ч н ы е н а п р я ж е н и я P_i — условная граница практически неразрушенной структуры P_r; условная граница практически предельно разрушенной структуры P'_m;

п р е д е л ы т е к у ч е с т и P_K — истинный предел текучести P, совпадающий с истинным пределом упругости; условный статический предел текучести P_{K_1}; условный динамический (бингамовский) предел текучести P_{K_2};

п р о ч н о с т ь с т р у к т у р ы при упруго-хрупком или эластическом разрыве P_m; при пластично-вязком разрушении P_r; значения прочности в общем случае зависят от скорости нагружения (или деформации) вследствие релаксации, убывая с уменьшением этой скорости.

Из описанных констант могут быть вычислены: максвелловы периоды релаксации $\theta = \eta_0/\varepsilon$, период упругого последействия η_2/ε_2, медленная эластичность $E/(E_1 + E_2)$, деформируемость $1/E_1$, $1/E_2$, $1/E_3$, текучесть $1/r$, подвижность $1/\eta^x_m$, пластичность по Воларовичу P_{K_1}/r_1 или P_{K_2}/η^x_m.

Кривые деформация — время приведены на рис. 4.2.

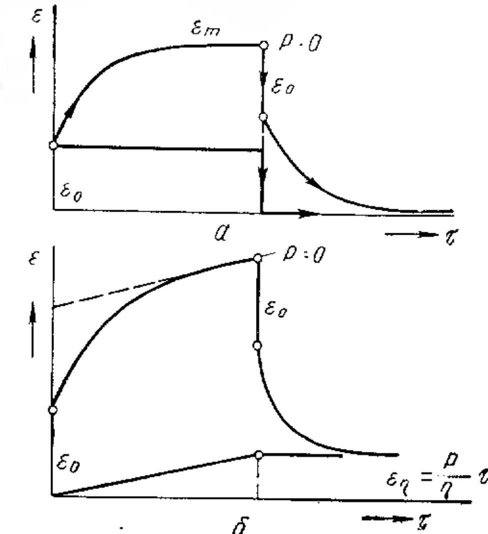


Рис. 4.2. Кривые деформация — время

а — при напряжении сдвига $P > P_{K_1}$; *б* — при напряжении сдвига $P < P_{K_1}$

В дисперсиях глин при нагружении системы происходит одновременное развитие трех видов деформаций: быстрой эластической $\varepsilon'_1 = P/\varepsilon_1$, медленной эластической $\varepsilon'_2 = \frac{P}{\varepsilon_2}\left(1 - l^{-\frac{\tau\varepsilon_2}{\eta_2}}\right)$ и пластической $\varepsilon_1\tau = \frac{P - P_{K_1}}{r_1}\tau$, различающихся между собой механизмом действия и продолжительностью развития.

По характеру развития деформаций быстрой эластической, медленной эластической и пластической в сопоставимых условиях ($P = 20 \cdot 10^4$ Н/м²; $\tau = 1000$ с) установлено шесть типов структур, которые определяют поведение водных глинистых дисперсий в технологических процессах (рис. 4.3).

При приложении напряжений в структурированной дисперсной системе возникает вязкое или пластическое течение, если прилагаемое напряжение выше пре-

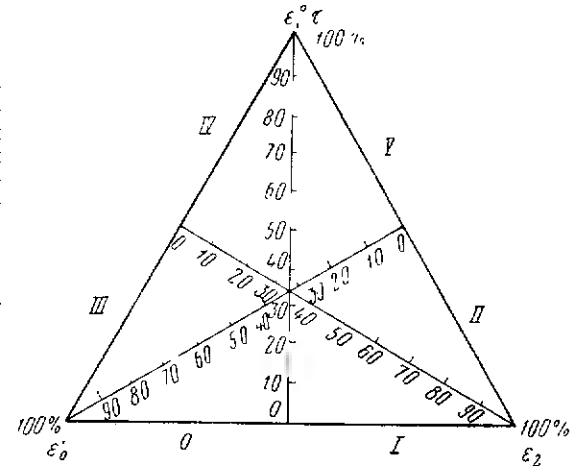


Рис. 4.3. Диаграмма развития деформаций (по данным С. П. Ничипоренко и М. С. Комской). Области распространения структурно-механических типов в зависимости от развития деформаций:

0 — $\varepsilon'_0 > \varepsilon'_2 > \dot{\varepsilon}'_1\tau$; I — $\varepsilon'_2 > \varepsilon'_0 > \dot{\varepsilon}'\tau$; II — $\varepsilon'_2 > \dot{\varepsilon}'\tau > \varepsilon'_0$; III — $\varepsilon_0 > \dot{\varepsilon}'_1\tau > \varepsilon'_2$; IV — $\dot{\varepsilon}_1\tau > \varepsilon'_0 > \varepsilon'_2$; V — $\dot{\varepsilon}'_1\tau > \varepsilon'_2 > \varepsilon'_0$

дела текучести массы. Оба вида течения связаны с расходом механической энергии, затрачиваемой на преодоление сил внутреннего трения.

Характер течения описывается реологической кривой $\varepsilon = f(\tau)$ при P — const либо $Q = f(P)$ при ε — const. На основании этих данных может быть получена кривая $\lg \eta (P)$ (рис. 4.4).

Различают два типа течения керамических масс: первый, когда сдвиг не распространяется на все сечение потока массы и центральный участок его движется в виде стержня без признаков разрушения структуры; второй, когда сдвиг

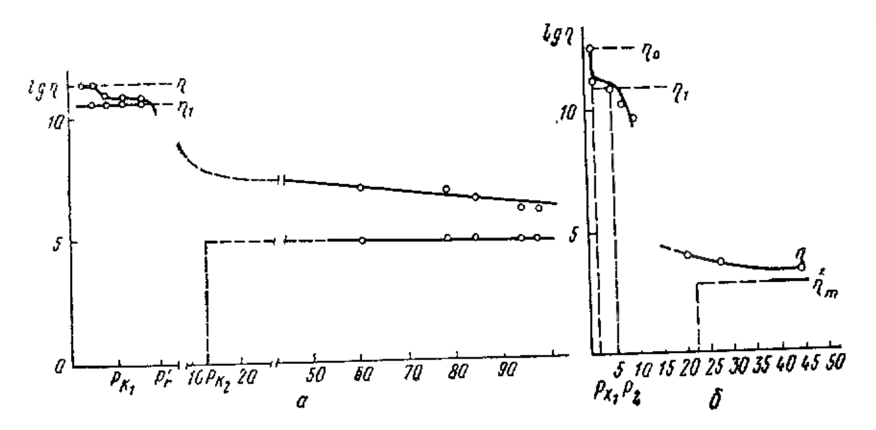


Рис. 4.4. Реологические кривые $\lg \eta - f(P)$.

а — каолин Глуховецкого месторождения; *б* — фарфоровая масса

хотя и распространяется по всему сечению массы, но среза и скольжения слоев относительно друг друга по концентрическим поверхностям не происходит.

Первому типу движения массы на реологической кривой $\lg \eta (P)$ соответствует участок наибольшей пластической вязкости; характерной величиной для него является условная граница практически неразрушенной структуры P'_r.

Второй тип движения массы характеризуется на реологической кривой участком течения массы с разрушающейся структурой. Его критерием является условный динамический (бингамовский) предел текучести P_{K_2}.

Реологическая кривая дает также возможность непосредственно определить указанные величины, являющиеся основными данными для технологических расчетов процесса формования и конструкций формующих агрегатов.

Тиксотропия

Тиксотропное восстановление происходит как в состоянии покоя, так и при течении системы.

Тиксотропное упрочнение может характеризоваться количественно в процентах нарастания во времени структурно-механических свойств: вязкости, предельного напряжения сдвига.

Тиксотропное восстановление наблюдается в керамических массах независимо от количества содержащейся в них воды. Однако на кривых тиксотропное упрочнение — влажность наблюдается максимум, находящийся в области оптимального влагосодержания паст.

Тиксотропное упрочнение в массе, находящейся в покое, без потери влаги во времени происходит неравномерно, в первый период нарастание прочности идет более активно, а затем замедляется (рис. 4.5).

Рис. 4.5. Зависимость тиксотропного упрочнения от времени: *1* — ω — 32,0%; *2* — ω — 32,8%

Набухание

Набухание определяется действием адсорбционных, осмотических, капиллярных сил, обусловливающих напряжение, с которым вода удерживается в структурированной системе.

Различается внутрипакетное и осмотическое (интрамицеллярное) набухание. У каолинита и каолинитовых глин водопоглощение обусловлено только капиллярным всасыванием; внутрикристаллическое набухание отсутствует. Объем воды набухания в основном соответствует общей пористости образца.

У монтмориллонита при набухании протекает параллельно два процесса, внедрение слоев воды между плоскостями решетки вплоть до достижения d — $22 \cdot 10^{-10}$ м, после чего набухание внутри пакетов прекращается. Второй процесс вызывается капиллярными силами всасывания или осмотическими силами. Внутрикристаллическое набухание является вторичным процессом капиллярного набухания.

На величину набухания влияют гидрофильность глины, характер строения поверхности, полярность среды, характер обменных ионов (табл. 4.7).

Таблица 4.7

Набухание P и влажность $W_н$ набухшего образца глин в различных средах, %

Глинистые породы	Вода		Метиловый спирт		Бензол	
	P	$W_н$	P	$W_н$	P	$W_н$
Бентонит Жабинского месторождения	102,0	81,9	59,8	61,0	19,7	38,4
То же, Пыжевского месторождения	95,2	83,7	56,3	42,0	27,0	40,0
То же, Горбского месторождения	54,6	67,2		—	—	
То же, Петропавловского месторождения	45,0	48,7	23,2	26,3	6,0	30,1
Глина Часовъярского месторождения	38,3	52,7				-
Каолин Глуховецкого месторождения	16,0	43,1	—			-

Пластичность

Пластичностью глинистой массы называется ее способность деформироваться без разрыва сплошности и сохранять полученную форму после того, как действие внешней силы прекратилось.

К факторам, влияющим на величину пластичности, относятся: природа, форма и размеры частиц глины, величина и состав поглощенного комплекса, количество и характер жидкой фазы, количество и состав газовой фазы.

Величина пластичности, определенная по методу Аттерберга, позволяет классифицировать глины следующим образом:

Число пластичности	Класс
Больше 15	I
15—7	II
7—1	III
Меньше 1	Непластичные

Существует множество различных способов определения пластичности глин по тем либо другим косвенным признакам: раскатыванию глиняной пластинки, нагружению глиняного шарика определенного размера, по количеству поглощаемой гигроскопической влаги, по содержанию связанной воды и т. п.

Ориентация

Резко анизометричные частицы глинистых минералов (чешуйчатые, пластинчатые, игольчатые, трубчатые) могут располагаться в пространстве ориентированно по отношению к большим плоскостям частиц, вплоть до параллельности кристаллографических осей частиц.

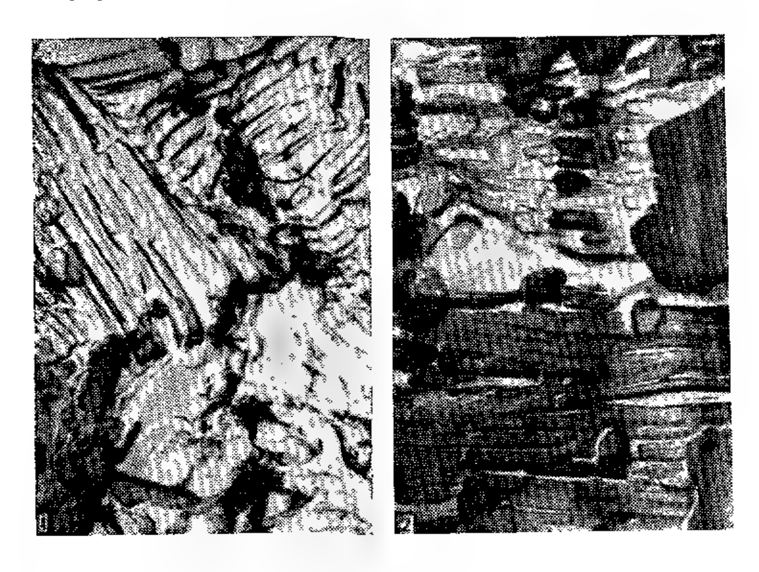


Рис. 4.6. Ориентация частиц каолинита:
1 — под действием магнитного поля, *2* — при центрифугировании

Ориентация может возникать под действием механических напряжений электрического или магнитного поля. При этом ориентация обусловливает бо́льшую усадку и прочность в одном направлении по сравнению с другим. Ориентация способствует иногда возникновению потенциально ослабленных плоскостей, развивающихся в дальнейшем при сушке и обжиге. Присутствие зернистых частиц неглинистых минералов уменьшает степень ориентации (рис. 4.6).

Усадка

При сушке глин прежде всего вода удаляется из пор, причем происходит сближение частиц между собой. Вслед за этим происходят удаление влаги за счет гидрофильных оболочек и дальнейшее сближение частиц, однако не на весь объем

удаленной воды, так как частично этот объем заполняется воздухом. Дальнейшая дегидратация частиц при сушке практически не сопровождается усадкой.

При обжиге усадка продолжается до тех пор, пока температура не повысится до 250° С, затем начинается расширение образца, которое продолжается до тех пор, пока температура не достигнет 600° С. Дальнейшее изменение объема и размера образца глины зависит от спекания и появления жидкой фазы при обжиге.

Различают воздушную (изменение размера образцов при сушке до температуры 110° С), огневую (изменение размера высушенных образцов при обжиге) и полную (изменение размера сырого образца после обжига) усадки.

Линейную усадку вычисляют по формуле

$$L = \frac{l_0 - l_1}{l_0} 100,$$

где l_0 — линейный размер сырого изделия (расстояние между метками на сыром образце);
l_1 — то же, в образце после соответствующей температурной обработки.

Объемную усадку вычисляют по формуле

$$\beta = \frac{V_0 - V_1}{V_0} 100,$$

Таблица 4.8

Усадка глин различного минералогического состава

Глины	Линейная усадка, %	
	воздушная	огневая
Каолинитовые	3—10	2—17
Иллитовые	4—11	9—15
Монтмориллонитовые	12—23	20
Аттапульгитовые	15	23
Галлуазитовые	7—15	11
Аллофановые	—	50

где V_0 — объем сырого образца;
V_1 — объем изделия после соответствующей температурной обработки.

Линейная и объемная усадки связаны зависимостью

$$L = \left(1 - \sqrt[3]{1 - \frac{\beta}{100}}\right) 100.$$

Величина усадки зависит от природы глины, формы и размера частиц, содержания воды в пастах, гидрофильности глин, природы адсорбированного катиона. Уменьшение размера частиц всегда вызывает повышение усадки, относительно большая усадка наблюдается у глин с волокнистыми удлиненными частицами (табл. 4.8).

Соотношение между пористостью, плотностью и объемными изменениями образцов при обжиге выражается следующей зависимостью:

$$\beta = \frac{\gamma_2 - \gamma_1 \left(1 - \frac{a}{100}\right)}{\gamma_2} 100,$$

где γ — плотность;
a — потеря массы, %;

$$\frac{\beta}{100} = 1 - \frac{\gamma_{уд_1} \left(1 - \frac{П_1}{100}\right)\left(1 - \frac{a}{100}\right)}{\gamma_{уд_2} \left(1 - \frac{П_2}{100}\right)},$$

где $\gamma_{уд_1}$ и $\gamma_{уд_2}$ — показатели удельной плотности;
$П_1$ и $П_2$ — показатели истинной плотности.

Огнеупорность

Глины, каолины и керамические массы не имеют строго определенной температуры плавления. Они постепенно размягчаются в некотором температурном интервале и переходят в жидкое состояние, поэтому эти материалы характеризуются не температурой плавления, а огнеупорностью — способностью, не расплавляясь, противостоять действию высоких температур.

По огнеупорности все керамические материалы делят на четыре группы

легкоплавкие, расплавляющиеся при температуре не выше 1300° С (строительный кирпич, черепица, красные и цветные глины);

тугоплавкие, расплавляющиеся при температуре не выше 1580° С (кислотоупорные изделия, фаянс, фарфор, светложгущиеся глины);

огнеупорные, расплавляющиеся при температуре выше 1580° С (кислые огнеупорные материалы, форстеритовые и большинство изделий технической керамики);

высокоогнеупорные материалы, расплавляющиеся при температуре выше 2000° С (керамика из чистых оксидов и бескислородных соединений).

На огнеупорность керамических материалов большое влияние оказывают состав, взаимодействие составляющих материалов и величина их зерен.

Огнеупорность керамических материалов, °С

Кварц жильный	1759 1770
Кварцит	1730—1750
Огнеупорная глина	1580 -1750
Каолин	1740 -1770

Связующая способность — это свойство пластичных глин связывать отощающие материалы, создавая при этом хорошо формующееся тесто, которое после сушки обладает достаточной прочностью. Определяется по пределу прочности на изгиб образцов, изготовленных из глин при различной степени отощения. В качестве отощителя применяют кварцевый песок определенного гранулометрического состава. остаток на сите № 028 - не более 1%, на сите № 015 примерно 70%, прошло через сито № 0035 не более 3%. Смеси глины с песком приготовляют в следующих соотношениях: 4 : 1; 1,5 : 1; 1 : 1,5; 1 : 4.

Зыбкость. В зависимости от рода обменных катионов и добавляемых в процессе обогащения электролитов каолины могут приобретать особое свойство — зыбкость. Зыбкие каолины обладают непрочной структурой и выделяют воду при незначительных нагрузках. Керамические массы, в которые введены зыбкие каолины, также приобретают эту особенность.

Разжижаемость — это свойство глин и каолинов образовывать при добавлении воды подвижные устойчивые суспензии. Количество воды, необходимой для разжижения, определяется минералогическим составом глин и регулируется добавлением электролитов.

Глава 5

ТРЕБОВАНИЯ К ГЛИНИСТЫМ МАТЕРИАЛАМ

Каолины

Технические требования к каолинам определяются ГОСТами и ТУ, относящимися к сырью отдельных месторождений. В большинстве случаев стандарты и технические условия определяют качество обогащенных каолинов (табл. 5,1 5,5).

Таблица 5 1

Обогащенный каолин Просяновского месторождения, используемый в производстве тонкой керамики

Показатели	Нормы по сортам			
	высший	I	II	III
Содержание, %, не более.				
оксида железа Fe_2O_3	0,4	0,5	0,8	1,0
диоксида титана TiO_2	0,4	0,5	0,6	0,8
оксида кальция CaO	0,8	0,8	0,8	0,8
ангидрида серной кислоты SO_3 . .	0,3	0,3	0,3	0,4
Механические примеси, %, не более:				
остаток на сите № 02	0,02	0,04	0,05	0,10
остаток на сите № 009	0,40	0,50	0,60	0,70
остаток на сите № 0056	0,50	0,60	0,70	0,80
Усадка при температуре 105—110° С, %, не менее	4	4	4	4
Порог структурообразования каолиновой суспензии, г/см³	1,28 1,36	1,28 1,36	1,28 1,36	1,28 1,36
pH, не более	9,5	9,5	9,5	9,5
Содержание влаги, %, не более	20	20	20	20

Примечания 1 Для производства сервизно хозяйственного и художественного фарфора и санитарно строительной керамики допускаются отклонения от указанных в табл 5,1 норм содержания оксида железа Fe_2O_3, %, не более для высшего сорта 0,8, I 0,8, II 1,0; III — 1,3 без изменения установленных предельных норм содержания диоксида титана при условии, чтобы суммарное содержание оксида железа и диоксида титана не превышало для высшего сорта 0,8; I — 1,0, II 1,4, III — 1,8%.

2 Просяновский каолин должен поставляться для производства сервизно-хозяйственного и художественного фарфора высшего и I сортов, а также для производства санитарно строительного фаянса и полуфарфора II и III сортов

3. Расчетное содержание влаги в каолине сухого обогащения, поставляемом для изделий тонкой керамики, должно быть не более 1%.

Таблица 5.2

Обогащенный каолин Глуховецкого месторождения, используемый в производстве тонкой керамики

Показатель	Нормы по сортам			
	I	II	III	IV
Химический состав, %, не более:				
Fe_2O_3	0,5	0,8	1,0	1,5
TiO_2	0,8	1,0	1,2	1,4
CaO	0,8	0,8	0,8	0,8
SO_3	0,3	0,3	0,4	0,4
Содержание механических примесей по остаткам на ситах, %, не более:				
№ 02	0,04	0,05	0,10	0,20
№ 009	0,50	0,60	1,00	1,50
№ 0056	0,60	0,70	Не нормируется	
Усадка при высушивании при температуре 105—110° С, %, не менее	2	2	2	2
Порог структурообразования каолиновой суспензии, г/см³	1,28—1,36	1,28—1,36	1,28—1,36	1,28—1,36

Таблица 5.3

Каолин Ангренского месторождения

Показатель	Обогащенный каолин сорта		Необогащенный каолин III сорта
	I	II	
Al_2O_3, %, не менее	30	26	20
Fe_2O_3, %, » более	1,5	1,5	2,2
Кварц, %, » »	20	27	Не нормируется
Содержание включений пирита и сидерита размером более 0,5 мм, %, не более	—	—	1
Содержание фракции размером 1 мкм, %, не менее	50	40	Не нормируется

Таблица 5.4

Каолин Глуховского (Полошковского) месторождения

Показатели	Сорт	
	А	Б
Величина кусков, см	До 20	До 20
Содержание влаги (гигроскопической), %, не более	10	10
Потери при прокаливании сухого вещества, высушенного до постоянной массы при температуре 105—110°, %, не менее	11	10,5
Содержание Fe_2O_3, %, не более	2,8	4,5

Таблица 5.5

Каолин Еленинского месторождения после сухого обогащения

Показатель	Нормы по сортам, %, не более			
	высший	I	II	III
Содержание оксида железа Fe_2O_3	0,7	0,8	1,0	2,0
Содержание механических примесей по остаткам на ситах, %, не менее:				
№ 016	0,01	0,01	0,10	0,20
№ 009	0,20	0,30	Не нормируется	
№ 0056	0,70	0,90	2,0	2,5
Содержание влаги	0,9	0,7	0,7	0,9

Глины

Глины, применяемые в производстве тонкокерамических изделий, должны удовлетворять показателям, приведенным в табл. 5.6—5.13.

Таблица 5.6

Глины Часовъярского месторождения различных марок

Показатель	Основные глины			Полукислые глины		
	Ч0	Ч1	Ч2	Ч3	Ч1ПК	Ч2ПК
Химический состав (в пересчете на прокаленное вещество), %:						
Al_2O_3 — TiO_2, не менее	35	34	32	30	22	15
Fe_2O_3, не более	1,3	1,6	2,3	3,0	Не нормируется	
Огнеупорность, °С, не менее	1710	1690	1690	1630	1580	1580

Таблица 5.7

Глины Новорайского месторождения различных марок

Показатель	ДН0	ДН1	ДН2	ДН3	ДНПК
Химический состав (в пересчете на прокаленное вещество), %:					
Al_2O_3 + TiO_2, не менее	35	34	32	30	22
Fe_2O_3, не более	1,3	1,6	2,3	3,0	Не нормируется
Огнеупорность, °С, не ниже	1710	1690	1670	1630	1580

Таблица 5.8

Огнеупорные глины различных марок Нижнеувельского месторождения

Показатель	НУ1	НУ2	НУ3	НУ1ПК	НУ2ПК
Химический состав (в пересчете на прокаленное вещество), %:					
Al_2O_3 + TiO_2, не менее	33	30	30	25	18
Fe_2O_3, не более	3,5	4,5	5	5	5
ППП, не более	12	12	10	10	10
Огнеупорность, °С, не менее	1690	1670	1610	1610	1610

Таблица 5.9

Глины Трошковского месторождения

Показатель	Сорт глины		
	высший	I	II
Содержание в пересчете на абсолютно сухое вещество, %:			
Fe_2O_3, не более	0,90	1,20	2,0
TiO_2 » »	0,60	0,60	—
Fe_2O_3 + TiO_2, не более	1,30	1,60	2,50
Al_2O_3, не менее	32,0	30,0	30,0
Содержание механических примесей, %, не более:			
остаток на сите № 125	3	5	6
» » » № 0056	4	4	-

Таблица 5.10

Глины Веселовского месторождения различных марок

Показатель	ДВФ	ДВ0	ДВ1	ДВ2 *	ДВ1ПК *	ДВ2ПК *
Содержание в пересчете на прокаленное вещество, %:						
Al_2O_3 + TiO_2, не менее	35	35	35	30	27	22
Fe_2O_3 + TiO_2, не более	2,5		-	—	—	-
Fe_2O_3, не более	–	1,2	1,4	1,5	1,5	1,8
Огнеупорность, °С, не ниже	1710	1710	1670	1630	1610	1580
Остаток на сите № 006, %, не более	0,5	1,0	—	—	5,0	—

* Полукислые глины.

Таблица 5.11

Глины Федоровского месторождения

Марка	Содержание на прокаленное вещество, %		ППП
	Al_2O_3 + TiO_2	Fe_2O_3, не выше	
ФК-1	30	2,5	Не выше 11
ФК-2	30	2,5—7,0	» » 11
ФК-3	22—30	7,0	» » 8
ФК-4	18—22	7,0	Не нормируется

Таблица 5.12

Глины Танкерысского месторождения

Сорт для керамики	Содержание основных компонентов на прокаленное вещество, %		Пластичность
	Al_2O_3	Fe_2O_3	
Восточный участок			
I	Более 29	Менее 3,0	Средняя и умеренная
II	» 26	» 3,0	То же
Западный участок			
I	Более 19	Менее 3,0	Высокая

Таблица 5.13

Глины Латненского месторождения

Показатель	Основные глины				Полукислые глины			Углистые глины ЛТУ
	ЛТ0	ЛТ1	ЛТ2	ЛТ3	ЛТ1ПК	ЛТ2ПК	ЛТ3ПК	
Содержание на прокаленное вещество, %:								
Al_2O_3 + TiO_2, не ниже	41	39	35	30	24	18	15	30
Fe_2O_3, не выше	1,5	1,5	2,0	2,5	Не предусматривается			
ППП, не выше	15	18	20	20	14	12	10	35
Огнеупорность, °С, не ниже	1730	1730	1690	1670	1670	1670	1580	1670

Таблица 5.14

Бентониты, применяемые в производстве тонкой керамики

Показатель	Сорт	
	I	II
Fe_2O_3 + TiO_2, %, не более	2,25	1,75
SO_3, %, не более	0,75	0,5
Бентонитовое число, определяющее набухаемость, не менее	75	80
Средний предел прочности на изгиб (связующая способность) образцов, сформованных из смеси бентонита и песка в пропорции 1 : 3, МПа, не менее	200	200
Влажность, %, не более	20,0	20,0

Качество бентонитовых глин, применяемых в производстве тонкой керамики, определяется техническими условиями, приведенными в табл. 5.14.

В бентоните не допускаются засоряющие примеси, видимые невооруженным глазом.

Бентонит должен поставляться в кусках величиной от 50 до 300 мм.

Каолины и глины зарубежных стран

В табл. 5.15—5.23 приведены технические условия и показатели качества основных месторождений Европы и США.

Таблица 5.15

ЧССР. Каолин мокрого обогащения для производства тонкой керамики

Показатель	Сорт каолина					
	экстра	a	b	c	B	C
Химический состав, %:						
Al_2O_3	—	37,0	—	—	34,0	—
Fe_2O_3 TiO_2, не более	1,10	1,20	1,35	1,40	1,60	1,80
Fe_2O_3, не более	0,90	1,10			Не ограничено	
TiO_2, не более	0,30	0,40	0,50	0,50	0,40	0,50
CaO, не более	0,70	Не ограничено				
Влажность, %	—	10			12	
Остаток на сите № 006, %, не более	0,03	0,05		0,06	0,60	1,70
Скорость истечения, с	15—50	Не более 90		Не ограничена		
Предел прочности при изгибе в воздушно-сухом состоянии, МПа, не менее	120	100	150	120	150	60
Огнеупорность, °С	—	1700	—		1600	

Таблица 5.16

ЧССР. Каолины обогащенные месторождения Седлец

Показатель	Сорт	
	«Седлец»	«Премьера»
Химический состав, %:		
SiO_2	46,3	44,8
Al_2O_3	38,3	39,7
Fe_2O_3	0,72	0,72
TiO_2	0,24	0,24
CaO	0,14	0,11
MgO	0,49	0,52
K_2O	1,40	0,77
Na_2O	0,04	—
ППП	12,2	13,1

Продолжение табл. 5.16

Показатель	Сорт	
	«Седлец»	«Премьера»
Рациональный состав, %		
глинистое вещество	92,2 85,2	98,6 94,2
кварц	2,5 1,3	44,41/1,9
полевой шпат	8,6	4,6
слюда	11,6	6,5
Остаток на сите № 0063, %	0,05	0,13
Содержание частиц, %, размером, мкм:		
60—40	1,09	1,84
40—20	3,36	1,69
20—10	3,39	0,43
10—6	11,71	6,82
6—4	4,25	11,09
4—2	17,21	14,81
2—1	12,72	15,48
меньше 1	46,27	57,84
Влажность в пластическом состоянии, %	42,1	44,3
Воздушная усадка, %	5,4	5,4
Огневая усадка при температуре 1300° С, %	11,9	11,6
Предел прочности при изгибе в высушенном состоянии, МПа	158	116
То же, после обжига при температуре 1300° С, МПа	4630	4530
Белизна образцов, обожженных при температуре 1300° С, %	72,6	71,9

Таблица 5.17

ГДР. Каолин отмученный для керамической промышленности Технические требования

Показатель	Сорт			
	a	b	c	d
Химический состав, %:				
Al_2O_3, не менее	34,0	32,0	30,0	24,0
Fe_2O_3, не более	0,7	0,7	1,0	1,2
TiO_2, не более	0,3	0,3	0,4	0,7
CaO, не более	0,3	0,3	0,4	0,7
Влажность, %, не более	14,0	14,0	14,0	14,0
Остаток на сите № 0063, %, не более	0,1	0,5	1,0	2,0
Содержание частиц менее 2 мкм, %	55,0	50,0	50,0	45,0
Предел прочности при изгибе в высушенном состоянии, МПа	100	80	60	60
Огнеупорность, °С	1650	1600	1550	—

Таблица 5.18

ГДР. Каолины обогащенные

Показатель	Показатели качества обогащенных каолинов месторождений				
	Ока	BZ	Eка-S	Мека	Вольфке
Химический состав, %:					
SiO_2	52,0	53,5	62,0	56,7	55,8
Al_2O_3	33,5	32,5	25,0	30,0	31,0
Fe_2O_3	0,5	0,4	1,0	0,5	0,35
TiO_2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,25
CaO	0,35	0,3	0,6	0,3	0,3
MgO	0,30	0,25	0,4	0,3	0,2
K_2O	0,6	0,6	2,0	0,5	0,2
Na_2O	0,02	0,02	0,1	0,02	0,01
ППП	12,31	11,8	8,5	10,8	11,7
Рациональный состав, %:					
глина	83,3/87,7	80,5/87,8	55,7/—	74,0/77,5	78,5/82,1
кварц	11,1/11,7	14,3/10,6	25,8/—	20,6/27,8	19,3/17,4
полевой шпат	4,5/1,0	4,0/1,6	15,9/—	4,0/0,7	1,2/0,5
оксиды	1,4/	1,2/—	2,6/—	1,4/—	1,1/—
Белизна сырого каолина, %	68,0	66,0	68,0	68,0	70,0
Предел прочности при изгибе в высушенном состоянии, МПа	130	100	400	100	50
Усадка каолина при сушке, %	9,0	7,0	10,0	8,0	7,0
Усадка каолина обожженного при температуре 1300° С, %	10,0	10,0	10,0	7,0	8,0
Цвет после обжига при температуре 1300° С	Белый	Белый	Серовато-белый	Белый	Белый
Содержание частиц, %, размером, мкм:					
63	0,02	0,3	0,3	0,3	0,3
63—36	0,8	2,1	2,0	1,1	2,1
36—20	1,0	2,2	5,3	3,3	3,8
20—11,2	2,2	4,7	8,3	8,5	7,2
11,2—6,3	9,0	8,9	11,4	11,8	12,4
6,3—2	34,5	33,8	24,4	33,0	34,2
меньше 2,0	52,5	48,0	48,3	42,0	40,0

Таблица 5.19

Румыния. Каолин отмученный Агрешского месторождения

Показатель	Сорт		
	высший	I	II
Цвет после обжига при температуре 1350° С	Белый, без видимых невооруженным глазом пятен		Белый с желтоватым или сероватым оттенком
Влажность, %, не более	10	10	10
Пластичность, не менее	12	12	12
Содержание механических примесей на сите № 006, %, не более	1,0	1,0	1,0
Предел прочности при изгибе каолина в воздушно-сухом состоянии, МПа, не менее	120	120	120
Содержание, %:			
Fe_2O_3	0,9	0,9	1,5
TiO_2	0,2	0,2	0,2
SO_3	0,1	0,1	0,2
Рациональный состав, %:			
каолин – слюда, не менее	85	76	74
кварц, не более	15	23	25
полевой шпат, не менее	2	3	4
Огнеупорность, °С, не менее	1710	1710	1710

Таблица 5.20

Англия. Каолины обогащенные

Показатель	Сорт	
	Фарфоровая глина «Гроллег»	Стандартный
Химический состав, %:		
SiO_2	47,7	47,2
Al_2O_3	37,2	37,6
Fe_2O_3	0,60	0,50
TiO_2	0,03	0,05
MgO	0,25	0,25
CaO	0,10	0,20
K_2O	1,84	1,35
Na_2O	0,08	0,07
ППП	12,06	12,62
Содержание частиц, %, размером, мкм:		
больше 10	10,0	5
меньше 2	57,0	73
» 0,5	—	—
Предел прочности при изгибе в воздушно-сухом состоянии, МПа	99	142
То же, в сухом состоянии при температуре 110° С, МПа	256	—
Скорость отливки, мм/мин	0,8	0,20
Влажность в пластическом состоянии, %	—	—

Показатель	Сорт	
	Фэрфоровая глина «Гроллег»	Стандартный
Усадка, %:	—	—
воздушная	13,6	—
огневая при температуре 1280° С		—
Белизна после обжига при температуре 1280° С, %	88,0	89,0
Водопоглощение при обжиге при температуре 1280° С, %	7,8	—

Таблица 5.21

Англия. Стандартизированный каолин для керамической промышленности

Химический состав	Тип глины				
	Каолин лучшего качества	Глина для санитарно-бытовых изделий лучшего качества	Фаянсовая глина	Низкосортная глина	Каолинит
SiO_2	47,4	46,7	47,2	47,1	46,5
Al_2O_3	37,8	38,2	37,5	37,8	39,5
H_2O	12,1	12,6	12,1	11,8	14,0
Щелочные оксиды:					
Na_2O	0,06	0,06	0,07	0,06	—
K_2O	1,53	1,38	1,69	2,20	—
$Na_2O + K_2O$ (из полевого шпата)	9,55	8,70	10,50	13,50	—
Fe_2O_3	0,55	0,71	0,75	1,20	—
TiO_2	0,05	0,06	0,08	0,15	—
MgO	0,30	0,10	0,18	0,20	—
CaO	0,20	0,13	0,17	0,20	—

Таблица 5.22

Англия. Технологические свойства каолинов

Показатель	Тип глины			
	Фарфоровая	Для костяного фарфора	Для санитарно-бытовых изделий	Фаянсовая
Содержание частиц, %, размером, мкм:				
1	61	36	20	30
2	73	47	31	43
10	5	13	23	24
Предел прочности при изгибе в сыром виде, МПа, при влажности, %				
80	132	54	21	35
0	274	112	42	72

Показатель	Тип глины			
	Фарфоровая	Для костяного фарфора	Для санитарно-бытовых изделий	Фаянсовая
Скорость литья при температуре 20° С, мм/мин	0,9	2,0	6—12	3—8
Концентрация при вязкости 5 П, %	65	60—63	66—67	56—57
Водопоглощение, %, при температуре, °С				
1170	15,5	18,0	21—22	18—20
1280	8,6	8—10	14	8—13
Усадка, %, при температуре, °С				
1170	9,2	6,4—9,1	5,4—6,4	6,3—7,9
1280	12,7	11,2—13,2	8,7—10,6	10—13
Белизна, %, при температуре, °С:				
1170	92	87—90	86—89	74—91
1280	91	87—90	87—89	73—89

Таблица 5.23

США. Характеристика каолина «Джорджия»

Показатель	Ультрабелый (Лах Р)	Нормальный	N I	«Нокарб»	«Сирен-Сатен»
Химический состав, %:					
SiO_2	44,7	51,03	44,00	45,12	45,4
Al_2O_3	39,5	46,25	40,00	36,64	38,8
Fe_2O_3	0,34	0,34	0,57	0,40	0,31
TiO_2	1,02	1,27	1,36	1,00	0,60
CaO	0,11	0,05	0,04	0,41	0,35
MgO	0,07	0,03	0,08	0,23	—
$K_2O + Na_2O$	0,05	0,07	0,07	0,59	0,15
ППП	14,0	0,31	13,73	13,60	13,8
Содержание частиц, размером меньше 2 мкм, %	92—94	55—65	55—85	30—35	55—85
Средний размер частиц, мкм	0,45—0,50	1,0—1,2	1,0—1,3	3,0—4,5	4,0—1,2
pH 20%-ного раствора	4,5—5,2	4,0—6,5	4,0—5,7	4,2—5,2	4,0—5,0
Остаток на сите, %, не более:					
200 меш *		0,20	0,15	0,20	0,20
326 » *	0,03		1,0		
Влажность, %, не более					
массы	6			4—6	
распыленного продукта	3	3	3	3	3
Водопоглощение каолина, %, обожженного при температуре 1000° С	18,3	15,2	5,0—8,0	23,9	21,0
Белизна, %	86,5	85,1	80,3	85,0	86—87
Огнеупорность, °С	1800	1750	1600	1700	1800

* Соответствует ситам по ГОСТ 3584—53: 200 меш — 4100 отв/см², 326 меш — 19 300 отв/см².

Глава 6

ХАРАКТЕРИСТИКА ОСНОВНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ СССР

Каолины

КАОЛИН ПРОСЯНОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПЕРВИЧНЫХ КАОЛИНОВ

Географическое расположение: Покровский район Днепропетровской области.

Запасы, тыс. т: по участкам скидянский (правый склон балки), вершинский: А — 900, В — 16 925, C_1 — 65 982, А + В + C_1 — 83 807, C_2 — 69 043.

Эксплуатируется: Просяновским каолиновым комбинатом.

Используется: в виде обогащенного каолина в производстве тонкой керамики, огнеупорных материалов, в парфюмерии, в качестве наполнителя для производства бумаги, резины, кабеля и других изделий.

Основной породообразующий минерал: каолинит, хорошо окристаллизованные гексагональные частицы с показателями преломления $N_д$ = 1,556 ÷ 1,568; N_p = 1,554 ÷ 1,560.

Минералогические примеси: кварц, гидрослюда, циркон, карбонат, полевой шпат.

Химический состав, %

SiO_2	67,10—72,50	CaO + MgO	0,15—1,65
Al_2O_3	19,00—24,30	K_2O + Na_2O	0,05—0,45
Fe_2O_3	0,35—2,83	ППП	6,2—8,7
TiO_2	0,02—0,55		

Зерновой состав: содержание частиц размером больше 10 мкм — 72,5%, меньше 10 мкм — 27,5%. Остаток на сите 10 000 отв/см² — 47,3—52,6%.

Физико-химические характеристики

Теплота смачивания, Дж/кг·10³	4,88
Набухание, %	9,8
Емкость катионного обмена, г/моль·10³	3,10
Оптимальное влагосодержание пасты, %	51,1
Плотность каолина, высушенного при температуре 110° С, кг/м³	2,67·10³
Температура спекания образцов после отмучивания, С°	1370
Температура плавления, °С	1760—1790

Технические характеристики

Белизна, %:	
в сухом состоянии	96,8
» обожженном состоянии	92,5
Пластичность по Аттербергу	7,6
Предел прочности при изломе (изгибе) в высушенном состоянии, МПа	0,48
Усадка, %:	
при высушивании	3,7
» обжиге	12,2—17,4

Характеристики обогащенного каолина Просяновского месторождения даны в табл. 6.1—6.3.

Таблица 6.1

Химический состав, %, обогащенного каолина Просяновского месторождения

Способ обогащения	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO + MgO	K_2O	Na_2O	ППП	SO_3
Отмучивание	48,9	36,45	0,68	0,24	1,01	0,82	0,45	12,4	—
Ультразвуковой	50,0	34,3	0,89	0,37	0,80	0,93	0,07	12,1	—
Электролитный	46,61	32,04	0,98	1,11	1,36	0,18	1,46	13,8	—
Гидроциклонный	47,81					0,53	0,22	12,7	—
Моноэлектролитный:									
кислотный (5%-ный раствор HCl)	46,9	35,4	0,46	0,85	0,78	0,45	1,00	13,9	—
кислотный (10%-ный раствор H_2SO_4 под давлением)	49,5	34,6	0,63	0,75	1,05			13,4	0,44
Сульфатный	46,1	37,2	0,48	0,65	0,81	0,23	0,31	13,55	0,99
Сухой	48,7	34,7	0,47	0,44	1,27	0,68	1,11	12,43	—

Таблица 6.2

Физико-технические характеристики

Способ обогащения	Содержание частиц, %, размером больше 56 мкм	Теплота смачивания, мДж/кг·0,24	Пластичность по Аттербергу	Предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$, МПа	Усадка при высушивании, %	Скорость водоотделения, г/см³	Водопоглощение после обжига при температуре 1350° С, %	Белизна после обжига при температуре 1350° С, %	Емкость катионного обмена, г/моль 10³
Отмучивание	0,59	1,17	12,6	0,50	7,9	6,7	4,3	90,0	5,64
Ультразвуковой	0,50	0,73	14,3	0,86	5,3	7,9	4,8	89,5	4,3
Электролитный	0,96	0,57	12,1	0,64	7,0	2,2	3,8	85,0	16,1
Моноэлектролитный гидроциклонный	0,60	-	14,1	0,32	4,4	—	4,0	83,0	37,4
Кислотный (5%-ный раствор HCl)	0,59	127	17,0	1,30	8,7	13,6	19,7	93,5	5,2
Кислотный (10%-ный раствор H_2SO_4 под давлением)	0,82	-	28,0	0,87	9,8	—	6,6	90,0	—
Сухой	0,97		13,3	1,20	3,0	—	—	84,7	—

Таблица 6.3

Структурно-механические характеристики

Способ обогащения	Оптимальная влажность, %	P_m, Па·10	E_1, Па·10^5	E_2, Па·10^{-5}	η_1, Па·с·10^{-7}	P_{K_1}, Па·10^{-3}	λ	$P_{K_1}\eta_1$, с·10^6	θ_1, с	P_ε, Вт·10^2
Отмучивание	46,0	—	2,0	3,2	111,0	5,1	0,34	4,63	2108	11,1
Ультразвуковой	41,0	—	3,5	4,0	185,0	1,9	0,47	1,03	2470	17,0
Электролитный	44,0	1,0	6,0	8,0	100,6	8,0	0,43	8,10	760	26,0
Моноэлектролитный гидроциклонный	46,0	—	1,9	2,4	190,0	2,6	0,44	1,37	4400	10,0
Кислотный (5%-ный раствор HCl)	43,0	—	11,0	5,0	700,0	4,0	0,62	0,57	4360	32,0

Примечание. Здесь и далее P_m — пластическая прочность; E_1 — модуль быстрой эластической деформации, E_2 — модуль медленной эластической деформации η_1 — вязкость, P_{K_1} — предельное напряжение сдвига, λ — эластичность; $P_{K_1}\eta_1$ — пластичность (по Воларовичу), θ_1 — период релаксации; E_ε — условный модуль деформации

КАОЛИН ГЛУХОВЕЦКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПЕРВИЧНЫХ КАОЛИНОВ

Географическое расположение: Казатинский район Винницкой области.

Запасы, тыс. т: A + B + C_1 — 33912, в том числе для бумажной промышленности A + B + C_1 — 22 679, C_2 — 189 609.

Эксплуатируется: Глуховецким каолиновым комбинатом МПСМ СССР.

Используется: в производстве бумаги, керамики, парфюмерии, огнеупорных материалов, резины и др.

Основной породообразующий минерал: каолинит с четко выраженной огранкой частиц, мелкодисперсный.

Минералогические примеси: монтронит, гранит, гидрослюда; кварц, полевой шпат, ильменит.

Химический состав, %

SiO_2	65,3—69,6	CaO + MgO	0,45—1,2
Al_2O_3	22,3—21,2	Na_2O + K_2O	0,23—0,80
Fe_2O_3	0,22—0,44	ППП	7,88—8,55
TiO_2	0,22—1,10		

Зерновой состав: содержание частиц размером больше 10 мкм — 53,7%, меньше 10 мкм — 46,3%. Остаток на сите 10 000 отв. см² — 38,7%.

Физико-химические характеристики

Теплота смачивания, мДж/кг	5,6
Набухание, %	10,90
Емкость катионного обмена, г/моль·10^3	2,80
Оптимальное влагосодержание пасты, %	43,5—51,2
Плотность каолина, высушенного при температуре 110° С, кг/м³	2,58·10^3
Температура, °С:	
спекания образцов после отмучивания	1300—1320
плавления, °С	1770—1790

Технические характеристики

Белизна, %:	
в высушенном состоянии	91,5
» обожженном »	75—90
Пластичность по Аттербергу	77,8—134
Предел прочности при изломе в высушенном состоянии, МПа	0,37—1,15
Усадка, %:	
при высушивании	2,0—3,1
» обжиге при температуре 1350° С	15,1—17,7

Характеристики обогащенного каолина Глуховецкого месторождения даны в табл. 6.4—6.6.

Таблица 6.4

Химический состав, %, обогащенного каолина Глуховецкого месторождения

Способ обогащения	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO + MgO	K_2O	Na_2O	ППП	SO_3
Отмучивание	45,9	37,8	0,9	0,55	0,06	0,2	0,04	13,3	—
Ультразвуковой	46,0	39,3	0,7	0,6	0,70	0,12	0,03	13,3	
Электролитный	47,9	35,2	0,9	0,93	0,53	0,18	0,12	13,3	—
Кислотный (5%-ный раствор HCl)	48,7	36,1	0,33	1,23	0,71	—	—	13,7	—
Кислотный (10%-ный раствор H_2SO_4 под давлением)	45,9	37,9	0,50	0,9	0,74	—	—	14,22	0,3

Таблица 6.5

Физико-технические характеристики

Способ обогащения	Содержание частиц, %, размером больше 56 мкм	Теплота смачивания, мДж/кг·0,24	Емкость катионного обмена, г/моль 10^3	Пластичность по Аттербергу	Предел прочности при изгибе, $\sigma_{из}$, МПа	Усадка при высушивании, %	Скорость водоотделения, г/см³	Водопоглощение после обжига при температуре 1350° С, %	Белизна после обжига при температуре 1350° С, %
Отмучивание	1,50	1,25	7,0	10,3	0,37	5,0	5,8	11,6	76,6
Ультразвуковой	0,67	2,03	2,9	12,5	0,75	4,1	7,0	9,7	93,0
Электролитный	0,92	1,96	10,2	6,6	0,54	3,0	6,0	12,0	84,7
Кислотный (5%-ный раствор HCl)	0,93	0,86	3,12	14,1	0,53	5,6	21,0	13,3	98,5
Кислотный (10%-ный раствор H_2SO_4 под давлением)			—	8,8	77	4,8	—	5,2	82,3

Таблица 6.6

Структурно-механические характеристики

Способ обогащения	Оптимальная влажность, %	P_m, Па 10^{-3}	E_1, Па 10^{-5}	E_2, Па 10^{-5}	η_1, Па с 10^{-7}	P_{K_1}, Па 10^{-3}	λ	P_{K_1}/η_1, c^{-1} 10^{-6}	θ_1, с	E_ε, Вт 10^2
Отмучивание	46,0	7,5	3,4	6,4	73,0	6,4	0,35	8,8	745	17,1
Ультразвуковой	36,8	6,0	6,7	5,5	50,0	15,8	0,55	11,7	410	18,9
Электролитный	45,0	8,5	6,0	6,5	187,0	5,7	0,49	6,6	695	23,2
Кислотный (5%-ный раствор HCl)	33,3	5,5	3,5	5,1	109,0	4,9	0,67	4,9	1200	17,5

КАОЛИН ДУБРОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПЕРВИЧНЫХ КАОЛИНОВ

Географическое расположение: Барановский район Житомирской области.

Запасы: А + В + С — 3775 тыс. т.

Эксплуатируется: Барановским фарфоровым заводом МЛП УССР.

Используется: в производстве хозяйственного фарфора.

Основной породообразующий минерал: каолинит с довольно четкой огранкой частиц.

В глинистой фракции обнаруживается значительное количество частиц гидрослюды с различной степенью гидратации.

Минералогические примеси: кварц, полевой шпат, гидрослюда, гематит.

Химический состав, %

SiO_2	68,6—76,6	$CaO + MgO$	0,29—2,24
Al_2O_3	14,9—20,8	$K_2O + Na_2O$	1,94—4,88
Fe_2O_3	0,37—0,99	ППП	4,4—7,0
TiO_2	0,32—0,55		

Зерновой состав. содержание частиц размером больше 10 мкм — 76,7%, больше 10 мкм — 23,3%. Остаток на сите 10 000 отв./см² 50,2—70,4%.

Физико-химические характеристики

Удельная поверхность (каолин молотый), м²/г . . . 67,14
Теплота смачивания, мДж/кг·0,24 3,25
Набухание, % . . . . —
Емкость катионного обмена, г/моль·10³ . . . 7,03
Оптимальное влагосодержание пасты, % . . . 49,5
Температура спекания, °С . . . . 1280—1350

Технические характеристики

Белизна, %:
в сухом состоянии 82,6
» обожженном состоянии 64,7
Пластичность по Аттербергу 9,9
Предел прочности при изломе в высушенном состоянии, МПа 1,17
Усадка, %:
при высушивании 1,8
» обжиге при температуре 1350° С 17,8

Характеристики обогащенного каолина Дубровского месторождения приведены в табл. 6.7—6.9.

Таблица 6.7

Химический состав, %, обогащенного каолина Дубровского месторождения

Способ обогащения	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	$CaO + MgO$	K_2O	Na_2O	SO_3	ППП
Отмучивание	49,9	34,0	1,34	0,4	1,55	2,04	0,2	—	11,1
Ультразвуковой	48,9	35,5	1,14	0,41	1,40	0,23	0,18	—	11,0
Электролитный	49,1	34,0	1,05	0,4	1,79	1,84	—	—	11,9
Гидроциклонный:									
безэлектролитный	48,9	33,2	2,15	0,41	0,28	1,87	0,47	0,10	11,9
моноэлектролитный	49,7	32,7	2,15	0,40	1,16	1,30	0,50	0,10	11,0
Кислотный (5%-ный раствор HCl)	50,7	34,0	0,50	0,25	1,07	1,8	0,39	—	12,8

Таблица 6.8

Физико-технические характеристики

Способ обогащения	Содержание частиц, %, размером больше 56 мкм	Теплота смачивания, мДж/к 0,24	Пластичность по Аттербергу	Предел прочности при изгибе $\sigma_{из}$, МПа	Усадка при высушивании, %	Скорость водоотделения, г/см³	Водопоглощение после обжига при температуре 1350° С, %	Белизна после обжига при температуре 1350° С, %	Емкость катионного обмена, г/моль·10³
Отмучивание	0,9	1,68	6,9	0,7,3	16,0	4,2	0,0	61,0	0,86
Ультразвуковой	0,24	4,05	17,2	0,8 2	6,2	6,7	0,4	66,0	1,30
Электролитный	0,76	1,86	19,0	0,8,0	3,4	1,2	0,0	60,0	1,03
Гидроциклонный:									
безэлектролитный	0,91			—	57,0	4,2		0,08	.
моноэлектролитный	0,73			—	66,0	4,4	-	0,03	
Кислотный (5%-ный раствор HCl)	0,76	3,40	4,06	23,5	10,8	5,9	11,9	0,0	70,0

Таблица 6.9

Структурно-механические характеристики

Способ обогащения	Оптимальная влажность, %	P_m, Па 10^{-3}	E_1, Па·10^{-5}	E_2, Па 10^{-5}	η_1, Па с 10^{-7}	P_{K_1}, Па 10^{-3}	λ	P_{K_1}/η_1, c^{-1} 10^{-6}	θ, с	E_ε, Вт 10^2
Отмучивание	39,5	20,0	5 3	5,0	55,0	4,7	0,51	8,6	534	17,6
Ультразвуковой	41,0	3 5	6,0	3,0	28,0	3,9	0,66	13,9	310	11,7
Электролитный	39,5	3,0	13,9	7,0	140,0	6,0	0,66	4,3	635	36,5
Кислотный (5%-ный раствор HCl)	50,0	4,7	15,0	7,0	)70,08	4,1	0,68	5,9	317	28,6

КАОЛИН БЕРЕГОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПЕРВИЧНЫХ КАОЛИНОВ

Географическое расположение: Береговский район Закарпатской области.

Запасы. А + В — С — 4354 тыс. т.

Используется: по данным исследований, может быть применен для производства фарфора и фаянса.

Основной породообразующий минерал: каолинит, отличающийся четкой формой огранки, крупным размером частиц и значительной их толщиной.

Минералогические примеси: алунит, кварц, слюда, гематит.

Химический состав, %

SiO_2	35,4—78,1	TiO_2	0,29—0,84
Al_2O_3	15,2—42,37	$CaO + MgO$	0,10—0,39
Fe_2O_3	0,06—0,18	$K_2O + Na_2O$	—
		ППП	5,33—21,10

Зерновой состав: содержание частиц размером больше 10 мкм — 38,8%, меньше 10 мкм — 61,2%. Остаток на сите 10 000 отв./см² — 5,0—49,5%.

Физико-химические характеристики

Теплота смачивания, мДж/кг·10³	0,26
Набухание, %	4,0
Емкость катионного обмена, г/моль·10³	2,34
Оптимальное влагосодержание пасты, %	21,0
Плотность каолина, высушенного при температуре 110° С, кг/м³	2,593·10³
Температура, °С:	
спекания	1250—1400
плавления	1510—1750

Технические характеристики

Белизна, %:	
в сухом состоянии	95,0
» обожженном состоянии	95,0
Пластичность по Аттербергу	3,7
Предел прочности при изломе в высушенном состоянии, МПа	0,104
Усадка, %:	
при высушивании	0,5
» обжиге при температуре 1350° С	6,0

Характеристики обогащенного каолина Береговского месторождения приведены в табл. 6.10—6.12.

Таблица 6.10

Химический состав, %, обогащенного каолина Береговского месторождения

Способ обогащения	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	$CaO + MgO$	K_2O	Na_2O	ППП
Отмучивание	52,3	33,8	0,23	0,94	0,4	—	0,48	12,0
Гидроциклонный	54,5	31,1	0,36	0,82	1,25	—	—	11,4
Ультразвуковой	54,0	31,6	0,38	0,80	1,25	—	—	11,2

Таблица 6.11

Физико-технические характеристики

Способ обогащения	Содержание частиц, %, размером больше 56 мкм	Теплота смачивания, мДж/кг·0,24	Пластичность по Аттербергу	Предел прочности при изгибе $\sigma_{из}$, МПа	Усадка при высушивании, %	Скорость водоотделения, г/см³	Водопоглощение после обжига при температуре 1350° С, %	Белизна после обжига при температуре 1350° С, %	Емкость катионного обмена, г/моль·10³
Отмучивание	0,7	0,85	8,9	0,112	2,2	2,0	10,2	23,9	95,0
Гидроциклонный	0,2	0,98	4,9	0,143	2,5	1,9	6,0	16,5	98,9
Ультразвуковой	0,2	2,11	9,2	0,149	3,1	2,1	7,0	17,0	99,0

Таблица 6.12

Структурно-механические характеристики

Способ обогащения	Оптимальная влажность, %	P_m, Па·10⁻³	E_1, Па·10⁻⁵	E_2, Па·10⁻⁵	η_1, Па·с·10⁻⁷	P_{K_1}, Па·10⁻³	λ	P_{K_1}/η_1, с⁻¹·10⁶	θ_1, с	E_e, Вт·10²
Отмучивание	34,4	1,1	27,7	12,3	5810	4,0	0,18	0,7	4843	218,0
Гидроциклонный	31,2	0,9	3,2	4,3	196	3,8	0,42	1,3	2600	16,9
Ультразвуковой	27,3	1,3	7,2	8,3	380	3,8	0,47	0,9	2480	34,8

КАОЛИН ЕКАТЕРИНОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ КАОЛИНОВ

Географическое расположение: Запорожская и Донецкая области УССР.

Запасы: ≈45 млн. т.

Используется: пригодно в качестве источника комплексного сырья для производства фарфора.

Основной породообразующий минерал: каолинит (22,0%), кварц (39,2%), микроклин (38,9%).

Минералогические примеси: рудные минералы, слюда.

Обогащается: может быть использован без обогащения в количестве 20—70% в составе фарфоровой массы.

Химический состав, %

SiO_2	73,70—75,72	CaO	0,47—0,69
Al_2O_3	14,2—15,2	MgO	0,14—0,22
Fe_2O_3	0,23—0,53	K_2O	5,47—5,59
TiO_2	0,10—0,17	Na_2O	0,50—0,66
		ППП	3,06—3,14

Зерновой состав: содержание частиц размером больше 10 мкм — 74,7%, меньше 10 мкм — 25,3%.

КАОЛИН ТУРБОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПЕРВИЧНЫХ КАОЛИНОВ

Географическое расположение: Липовецкий район Винницкой области.

Запасы, тыс. т: А — 621, В = 1657, C_1 = 3124, А + В + C_1 - 5402.

Эксплуатируется. Турбовским каолиновым заводом МПСМ СССР.

Используется: в качестве наполнителя при производстве резины и технических тканей.

Основной породообразующий минерал: каолинит с характерной формой частиц. Большая часть кристаллов представлена мелкими и тонкими частицами.

Минералогические примеси: галлуазит, кварц, ильменит, циркон.

Химический состав, %

SiO_2	63,0—68,7	CaO + MgO	0,35—1,20
Al_2O_3	20,58—28,12	K_2O + Na_2O	0,40—0,80
Fe_2O_3	0,38—2,93	ППП	8,26—8,77
TiO_2	0,02—0,67		

Зерновой состав: содержание частиц размером больше 10 мкм — 38,5%, меньше 10 мкм - 61,5%. Остаток на сите 10 000 отв./см² — 38,0%.

Физико-химические характеристики

Теплота смачивания, мДж/кг·0,24	1,800
Набухание, %	19,0
Емкость катионного обмена, г/моль·10³	4,7
Оптимальное влагосодержание пасты, %	65,0
Плотность, кг/м³	2,54·10³
Температура плавления, °С	1770

Технические характеристики

Белизна, %:	
в сухом состоянии	90,0
» обожженном состоянии	83,0
Пластичность по Аттербергу	7,3
Предел прочности при изломе в высушеном состоянии, МПа	0,3
Усадка, %:	
при высушивании	1,8
» обжиге при температуре 1350° С	15,5

Характеристики обогашенного каолина Турбовского месторождения даны в табл. 6.13—6.15.

Таблица 6.13

Химический состав, %, обогащенного каолина Турбовского месторождения (окрашенная разновидность)

Способ обогащения	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO + MgO	K_2O	Na_2O	ППП
Отмучивание	44,9	39,8	10,7	0,7	0,36	-	—	11,4
Сухой	46,7	36,2	8,9	0,6	0,60		0,65	13,4
Кислотный (5%-ный раствор HCl)	48,3	35,5	0,7	0,85	0,47	—	0,20	13,2

Таблица 6.14

Физико-технические характеристики

Способ обогащения	Содержание частиц, %, размером больше 56 мкм	Теплота смачивания, мДж/кг·0,24	Пластичность по Аттербергу	Предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$, МПа	Усадка при высушивании, %	Скорость водоотделения, г/см³	Водопоглощение после обжига при температуре 1350° С, %	Белизна после обжига при температуре 1350° С, %	Емкость катионного обмена, г/моль 10³
Отмучивание	0,70	1,8	12,6	0,3	3,2	3,3	0,0		20,9
Сухой	0,65	0,93	12,6	0,76	4,8	5,9	6,9	—	—
Кислотный (15%-ный раствор HCl)	0,57	2,32	13,0	0,68	6,8	25,0	82,0	82,0	10,5

Таблица 6.15

Структурно-механические характеристики

Способ обогащения	Оптимальная влажность, %	P_m, Па 10⁻³	E_1, Па 10⁻⁵	F_2, Па 10⁻⁵	η_1, Па с 10⁻⁷	P_{K_1}, Па 10⁻³	λ	P_{K_1}/η_1, с⁻¹ 10⁻⁶	0_1, с	E_ε, Вт 10²
Отмучивание	39,0	2,7	5,2	9,4	350,0	2,7	0,39	0,77	2400	30,5
Сухой	36,0	5,2	30,0	11,0	440,0	3,8	0,68	0,86	910	66,0
Кислотный (15%-ный раствор HCl)	52,0	4,7	4,7	5,7	74,0	3,8	0,45	4,44	775	19,1

КАОЛИН АНГРЕНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ КАОЛИНОВ

Географическое расположение: Ангренский район Ташкентской области.

Запасы, тыс. т: А В + C_1 500 400 (первичный каолин), А + В + + C_1 — 427 220 (вторичный каолин).

Эксплуатируется: Ангренским керамическим комбинатом МПСМ УзССР.

Используется: для производства облицовочных плиток.

Основной породообразующий минерал: каолинит тонкочешуйчатый с правильной гексагональной формой частиц. N_g = 1,561; N_p - 1,557.

Минералогические примеси: гидрослюда (во вторичном каолине больше), кварц (во вторичном каолине немного), лимонит, плагиоклаз, циркон.

Химический состав каолина Ангренского месторождения дан в табл. 6.16.

Таблица 6.16

Химический состав, %, первичного и вторичного каолина Ангренского месторождения

Основные оксиды	Состав каолина, %: первичного	вторичного
SiO_2	61,7	60,69
Al_2O_3	22,26	24,3
Fe_2O_3	4,16	2,20
TiO_2	0,32	0,69
$CaO+MgO$	0,63	0,39
K_2O+Na_2O	0,50	—
ППП	9,32	11,7

Таблица 6.17

Физико-химические характеристики каолина Ангренского месторождения

Показатель	Каолин: первичный	вторичный
Оптимальное влагосодержание пасты, %	51,0	23,91
Плотность, кг/м³	$2{,}61 \cdot 10^3$	—
Температура, °С:		
спекания	1510	1430
плавления	1780	1730

Зерновой состав: содержание частиц размером больше 10 мкм в первичном каолине — 17,5%, во вторичном — 32%.

Остаток на сите 10 000 отв./см² — 21,7% для первичного каолина и 2,7% — для вторичного.

Таблица 6.18

Химический состав, %, обогащенного каолина Ангренского месторождения

Способ обогащения	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	$CaO+MgO$	K_2O	Na_2O	ППП
Центрифугальный:								
первичного каолина	46,5	37,0	0,90	—	0,63		1,51	12,3
вторичного »	47,0	36,7	1,32	—	0,70	—	1,49	0,31
Гидроциклонный:								
первичного каолина	—	—	0,80	0,4	0,95		0,60	11,6
вторичного »	—		1,60	0,6	0,75	—	1,35	13,2

Таблица 6.19

Физико-технические характеристики

Способ обогащения	Содержание частиц, %, размером больше 56 мкм	Теплота смачивания, мДж/кг 0,24	Пластичность по Аттербергу	Предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$, МПа	Усадка при высушивании, %	Скорость водоотдачи, г/см²	Водопоглощение после обжига при температуре 1350° С, %	Белизна после обжига при температуре 1350° С, %	Емкость катионного обмена, г/моль·10³
Центрифугальный:									
первичного каолина	0,25		23,9	—	7,3	—	0,02	—	—
вторичного »	0,31		27,9	—	8,2	—	0,06	—	—
Гидроциклонный:									
первичного каолина	0,5	—		—	—	—	—	—	66,0
вторичного »	1,2			—	—	—	—	—	71,0

Физико-химические характеристики каолина Ангренского месторождения приведены в табл. 6.17.

Характеристики обогащенного каолина Ангренского месторождения даны в табл. 6.18—6.20.

Таблица 6.20

Структурно-механические характеристики

Способ обогащения	Оптимальная влажность, %	P_m, Па·10⁻³	E_1, Па·10⁻⁵	E_2, Па·10⁻⁵	η_1, Па·с·10⁻⁷	P_{K_1}, Па·10⁻³	λ	P_{K_1}/η_1, с⁻¹·10⁻⁸	θ_1, с	E_ε, Вт·10²
Центрифугальный:										
первичного каолина	30,0	5,8	—	—	—	—	—	—	—	—
вторичного каолина	34,4	6,5	—	—	—	—	—	—	—	
Гидроциклонный:										
первичного каолина	32,0	6,2	26,7	10,7	99,0	3,0	0,94	1,07	107,2	64,2

КАОЛИН КИШТЫМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПЕРВИЧНЫХ КАОЛИНОВ

Географическое расположение: Киштымский район Челябинской области.

Запасы. $A+B+C_1$ = 5714 тыс. т.

Эксплуатируется: Киштымским комбинатом.

Используется: в производстве тонкой керамики, огнеупорных материалов и в бумажной промышленности.

Основной породообразующий минерал: каолинит.

Минералогические примеси: гидрослюда, кварц, рудные, хлорит, анортит.

Химический состав, %

SiO_2	65,3—73,5	$CaO+MgO$	0,37—2,04
Al_2O_3	21,5—18,5	K_2O+Na_2O	0,34—1,11
Fe_2O_3	0,48—0,40	ППП	5,90—7,01
TiO_2	0,33—0,57		

Зерновой состав: содержание частиц размером больше 10 мкм — 71,6%, меньше 10 мкм — 28,36%. Остаток на сите 10 000 отв. см² — 32,0%.

Физико-химические характеристики

Емкость катионного обмена, г/моль·10³ . . . 16,3

Температура спекания образцов после отмучивания, °С . . . 1730—1760

Технические характеристики

Пластичность по Аттербергу . . . 7,0—16,7

Предел прочности при изломе в высушенном состоянии, МПа . . . 1,10—1,80

Усадка при высушивании, % . . . 6—7

Характеристики обогащенного каолина Киштымского месторождения даны в табл. 6.21—6.23.

Таблица 6.21

Химический состав, %, обогащенного каолина Киштымского месторождения

Способ обогащения	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	$CaO + MgO$	K_2O	Na_2O	ППП
Электролитный	43,6—48,0	36,7—38,0	0,47—4,76	0,32—0,47	0,83—2,20	0,43—0,77	0,10—0,83	12,9—13,2
Гидроциклонный	46,4—49,6	32,2—36,1	0,88—4,16	0,52—1,03	0,10—1,06	—	0,12	10,8—13,24

Таблица 6.22

Физико-технические характеристики

Способ обогащения	Содержание частиц, %, размером больше 56 мкм	Теплота смачивания, мДж/кг 0,24	Пластичность по Аттербергу	Предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$, МПа	Усадка при высушивании, %	Скорость водоотделения, г/см³	Водопоглощение после обжига при температуре 1350° С, %	Белизна после обжига при температуре 1350° С, %	Емкость катионного обмена, г/моль·10³
Электролитный	0,9	—	13,5—22,4	3,91	—	6,0	—	8,2	—
Гидроциклонный	0,7	—	—	3,52	—	—	—	—	—

Таблица 6.23

Структурно-механические характеристики

Способ обогащения	Оптимальная влажность, %	P_m, Па 10³	E_1, Па 10⁵	E_2, Па 10⁶	η_1, Па с 10⁻⁷	P_{K_1}, Па 10³	λ	$P_{K_1}\eta_1$, с 10⁸	θ, с	F_{ε}, Вт 10³
Электролитный . .	33,8	4,6	5,5	6,3	126,0	5,4	0,47	0,64	4460	28,0
Гидроциклонный	31,5	6,7	20,0	43,7	176,0	3,6	0,42	2,04	243	159

КАОЛИН БАЛАЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (КОМПЛЕКСНОЕ СЫРЬЕ)

Географическое расположение: Красноярский край РСФСР.

Запасы, тыс. т: А + В + C_1 — 35 595, в том числе Кампановское 21 559; C_2 — 21 443, в том числе Кампановское 1222.

Используется. после обогащения полевошпатовый и кварцевый концентраты пригодны для производства тонкой керамики; каолиновый концентрат пригоден для производства керамики с окрашенным черепком.

Обогащается. гидроциклонным методом.

Продукты обогащения.

полевой шпат: K_2O — Na_2O (14,5%); K_2O : Na_2O (14,0%) и Fe_2O_3 (0,16—0,23%);

кварцевый песок. SiO_2 (99,89%) и Fe_2O_3 (0,07—0,09%);

каолин. Al_2O_3 (29,5—31,9%) и Fe_2O_3 + TiO_2 (1,79—3,75%).

Соответствие стандартам: полевой шпат I—II сорта по ГОСТ 7030—54, кварц — I сорт по ГОСТ 7031—65, каолин — III сорт по ГОСТ 4193—63.

КАОЛИН ГЛУХОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ВТОРИЧНЫХ КАОЛИНОВ

Географическое расположение: Глуховский район Сумской области.

Запасы: А + В + C_1 — 36 тыс. т.

Эксплуатируется: Глуховским каолиновым рудником.

Используется: белой разновидности — для тонкой керамики, окрашенной — для производства синтетического каучука.

Основной породообразующий минерал: каолинит с неправильной формой частиц с тонкими и небольшими кристаллами. N_g = 1,559; N_p = 1,549.

Минералогические примеси: кварц, тальк, оксиды железа.

Химический состав, %

SiO_2	44,48—56,60	$CaO + MgO$	0,45—4,10
Al_2O_3	23,34—38,24	$Na_2O + K_2O$	0,03—0,56
Fe_2O_3	0,15—0,324	ППП	10,7—20,7
TiO_2	0,25—2,08		

Зерновой состав: содержание частиц размером больше 10 мкм — 5,06%, меньше 10 мкм — 94,96%. Остаток на сите 10 000 отв./см² — 4,7%.

Физико-химические характеристики

Теплота смачивания, Дж/кг·10³	2,16
Набухание, %	2,89
Емкость катионного обмена, г/моль·10³ . . .	23,0
Оптимальное влагосодержание пасты, % . . .	36,2
Температура, °С:	
спекания	1470
плавления	1700—1750

Технические характеристики

Окраска, %:	
в сухом состоянии	Интенсивно желтая
» обожженном состоянии	Желтая
Пластичность по Аттербергу	62,2
Предел прочности при изломе в высушенном состоянии, МПа	28,5
Усадка, %:	
при высушивании	13,3
» обжиге при температуре 1350° С . .	26,0

Характеристики обогащенного каолина Глуховского месторождения приведены ниже. Способ обогащения — кислотный (15%-ная HCl).

Химический состав, %, обогащенного каолина Глуховского месторождения

SiO_2	56,6	CaO + MgO	2,0
Al_2O_3	27,6	K_2O + Na_2O	0,27
Fe_2O_3	0,74	ППП	11,41
TiO_2	0,86		

Физико-технические характеристики

Содержание частиц размером больше 50 мкм, %	0,7
Теплота смачивания, Дж/кг·10³	2,0
Пластичность по Аттербергу	40,2
Предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$, МПа	16,4
Усадка при высушивании, %	12,7
Водопоглощение после обжига при температуре 1350° С, %	3,4
Белизна после обжига при температуре 1350° С, %	86,0

Структурно-механические характеристики

Оптимальная влажность, %	90,0
Модуль быстрой эластической деформации E_1, Па·10⁻⁶	9,0
Модуль медленной эластической деформации E_2, Па·10⁻⁶	10,0
Вязкость η_1, Па·с	20,0
Предельное напряжение сдвига P_{K_1}, Па·10⁻¹	0,8
Эластичность λ	0,47
Пластичность по Воларовичу P_{K_1}/η_1, с⁻¹·10⁻⁶	4,0
Период релаксации θ_1, с	105
Условный модуль релаксации E_ε, Вт·10²	14

КАОЛИН ДЕРМАНКОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПЕРВИЧНЫХ КАОЛИНОВ

Географическое расположение: Корецкий район Ровенской области.

Запасы. A + B + C — 1155 тыс. т.

Эксплуатируется Сосновским райпромкомбинатом.

Используется в производстве фарфора хозяйственного назначения.

Основной породообразующий минерал: каолинит, частицы с разрушенными гранями сохраняют только отдельные признаки, характерные для каолинита. Встречаются отдельные частицы нонтронита.

Минералогические примеси: галлуазит, кварц, гидрослюда, полевой шпат, молибденит, турмалин.

Химический состав, %

SiO_2	68,3—73,1	CaO + MgO	0,45—1,18
Al_2O_3	18,6—26,5	K_2O + Na_2O	0,38—1,67
Fe_2O_3	0,20—0,43	ППП	9,13—13,17
TiO_2	0,7—0,95		

Зерновой состав: содержание частиц размером больше 10 мкм — 29,1%, меньше 10 мкм — 70,9%. Остаток на сите 10 000 отв./см² — 32—37%.

Физико-химические характеристики

Теплота смачивания, Дж/кг·10³	0,73
Набухание, %	11,12
Емкость катионного обмена, г/моль·10³	27,5
Оптимальное влагосодержание пасты, %	37,0

Технические характеристики

Белизна, %:	
в сухом состоянии	80,2
» обожженном состоянии	60,5
Пластичность по Аттербергу	15,1
Предел прочности при изломе в высушенном состоянии, МПа	0,63
Усадка, %:	
при высушивании	5,3
» обжиге при температуре 1350° С	15,7

КАОЛИН КВАСОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПЕРВИЧНЫХ КАОЛИНОВ

Географическое расположение: Береговский район Закарпатской области.

Запасы: C_1 — 1000 тыс. т.

Эксплуатируется: Квасовским колхозом.

Используется: каолинитовая разновидность для производства кафеля заводом межколхозстроя.

Основной породообразующий минерал: каолинит с четкими и крупными частицами, иногда с разрушенными и тонкими чешуйками (I) и гидрослюдистые частицы с примесью каолинитовых (II).

Минералогические примеси: кварц, лейкоксен, полевой шпат, реликты стекла, гидробиотит.

Химический состав, %

	I	II
SiO_2	45,3—65,1	51,4
Al_2O_3	24,5—35,7	33,8
Fe_2O_3	0,51—3,19	0,36
TiO_2	0,47—0,79	0,43
CaO + MgO	0,52—0,98	1,31
K_2O + Na_2O	0,03—0,05	7,29
ППП	5,9—13,8	6,00

Зерновой состав: содержание частиц размером больше 10 мкм — 60,9—66,7% (I) и 31,4% (II), меньше 10 мкм — 33,3—39,1% (I) и 68,6% (II). Остаток на сите 10 000 отв./см²: 19,7—45,2% (I) и 11—15,7% (II).

Физико-химические характеристики

	I	II
Теплота смачивания, Дж.кг·10³	—	1,02
Набухание, %	0,86—17	11,19
Емкость катионного обмена, г/моль·10³	2,86—14,3	25,70
Оптимальное влагосодержание пасты, %	26,0—50,0	81,0
Плотность каолина, высушенного при температуре 110° С, кг/см³	(22,52—2,57) 10³	2,67·10³
Температура, °С		
спекания	1350—1430	1250
плавления	1710—1750	1650

Технические характеристики

Белизна, %:		
в сухом состоянии	—	—
» обожженном состоянии	49,5—86,6	86,8
Пластичность по Аттербергу	7,2—28,2	30,8
Предел прочности при изломе в высушенном состоянии, МПа	0,57—3,55	435
Усадка при высушивании, %	3,8—13,6	10,1

КАОЛИН БОГОРОДИЦКОГО (БАЛКА БЕЛАЯ) МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПЕРВИЧНЫХ КАОЛИНОВ

Географическое расположение: Волновахский район Донецкой области.

Запасы, тыс. т: A — 6990, B — 10 455, C_1 — 13 430, A + B + C_1 — 30 875.

Используется: по данным лабораторных исследований, после обогащения пригоден для производства фарфора.

Основной породообразующий минерал: каолинит.

Минералогические примеси: кварц, полевой шпат.

Химический состав, %

SiO_2	59,34—68,32	$CaO + MgO$	1,15—1,53
Al_2O_3	21,37—28,34	$K_2O + Na_2O$	0,50—1,22
Fe_2O_3	0,05—0,26	ППП	7,61—9,71
TiO_2	0,40—0,79		

Зерновой состав: содержание частиц размером больше 10 мкм — 53,7%, меньше 10 мкм — 47,3—40,5%.

Физико-химические характеристики

Температура, °C:	
спекания	1400
плавления	1750—1785

Технические характеристики

Белизна, %:	
в сухом состоянии	87,0
» обожженном состоянии	93,0
Усадка, %:	
при высушивании	2,0
» обжиге при температуре 1350° C	12,0
Пластичность по Аттербергу	6,9

КАОЛИН АЛЕКСЕЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПЕРВИЧНЫХ КАОЛИНОВ

Географическое расположение. Алексеевский район Кокчетавской области.

Запасы, тыс. т: A + B + C — 23 882, C_2 — 113 602.

Используется, пригоден для производства тонкой керамики.

Основной породообразующий минерал: каолинит с крупными хорошо окристаллизованными частицами.

Минералогические примеси: кварц, слюда, лейкоксен, лимонит.

Химический состав, %

SiO_2	58,43	$CaO + MgO$	Сл. — 0,80
Al_2O_3	18,9—29,3	$K_2O + Na_2O$	0,50—0,94
Fe_2O_3	0,47—1,34	ППП	6,21—9,86
TiO_2	0,24—0,60		

Зерновой состав: содержание частиц размером больше 10 мкм — 48%, меньше 10 мкм — 62%. Остаток на сите 10 000 отв./см² — 57,5%.

Физико-химические характеристики

Емкость катионного обмена, г/моль·10^3	6,37
Температура плавления, °C	1700—1840

Технические характеристики

Белизна, %:	
в сухом состоянии	81,5—92,7
в обожженном состоянии	90,7
Пластичность по Аттербергу	2,3—4,7
Усадка, %:	
при высушивании	5,1
» обжиге	13,9

КАОЛИН НОВОСЕЛИЦКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Географическое расположение: Екатеринопольский район Черкасской области.

Запасы, млн. т: A + B + C_1 — 20,4.

Эксплуатируется: Новоселицким заводом огнеупорных изделий.

Используется: для производства огнеупорных материалов и в качестве добавок к тонкокерамическим массам.

Основной породообразующий минерал: каолинит.

Минералогические примеси: гидроаргиллит, кварц, халцедон, пирит, биотит, турмалин, циркон.

Химический состав, %

SiO_2	45,0—45,8	$CaO + MgO$	0,22—0,37
Al_2O_3	37,35—38,90	$K_2O + Na_2O$	0,00—0,03
Fe_2O_3	0,90—1,50	ППП	14,36—14,68
TiO_2	1,41—1,96		

Зерновой состав: содержание частиц размером больше 10 мкм — 2—11%, меньше 10 мкм — 89—98%. Остаток на сите 10 000 отв. см² — 0,9—2,3%.

Физико-химические характеристики

Теплота смачивания, Дж/кг·10^3	0,89
Емкость катионного обмена, г/моль·10^3	15,99
Оптимальное влагосодержание пасты, %	37,00
Температура, °C	
спекания	1450
плавления	1780—1790

Технические характеристики

Белизна, %:	
в сухом состоянии	—
» обожженном состоянии	87,0
Пластичность по Аттербергу	10,8—12,7
Предел прочности при изломе в высушенном состоянии, МПа	5,75
Усадка, %:	
при высушивании	4,0—5,8
» обжиге при температуре 1350° C	21,4
Водопоглощение при обжиге при температуре 1350° C, %	9,7

КАОЛИН ВЛАДИМИРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ВТОРИЧНЫХ КАОЛИНОВ

Географическое расположение: Ольгинский район Донецкой области.

Запасы, млн. т: A + B + C_1 — 33,8, C_2 — 57,2.

Эксплуатируется: Велико-Анадольским шамотным заводом.

Используется: для производства высокоогнеупорного шамотного припаса и др.

Основной породообразующий минерал: каолинит.

Минералогические примеси: кварц, микроклин, кислые плагиоклазы, циркон, рутил, магнетит, турмалин.

Химический состав, %

SiO_2	45,8—47,7	$CaO + MgO$	0,49—0,28
Al_2O_3	36,7—40,0	K_2O-Na_2O	0,19—0,21
Fe_2O_3	0,44—0,97	ППП	13,32—13,62
TiO_2	0,56—0,62		

Зерновой состав: содержание частиц размером больше 10 мкм — 66,57—88,42%, меньше 10 мкм — 21,58—32,43%. Остаток на сите 10 000 отв./см² — 1,5%.

Физико-химические характеристики

Оптимальное влагосодержание пасты, %	41,9
Плотность, кг/м³	$2{,}606\cdot10^3$
Температура, °С	
спекания	1480
плавления	1780

Технические характеристики

Пластичность по Аттербергу — Васильеву	8,0
Предел прочности при изломе в высушенном состоянии, МПа	1,962—2,493
Усадка, %:	
при высушивании	3,8
» обжиге при температуре 1350° С	18,0
Водопоглощение при обжиге при температуре 1350° С, %	6,3

КАОЛИН ПОЛОГСКОГО (ПОЛОЖСКОГО) МЕСТОРОЖДЕНИЯ ВТОРИЧНЫХ КАОЛИНОВ

Географическое расположение: Положский район Запорожской области.

Запасы, млн. т: А — В + C_1 — 17,2, C_2 — 11,8.

Эксплуатируется: Приазовским рудоуправлением.

Используется. в производстве огнеупорных материалов, электрофарфора, парфюмерной и жировой продукции.

Основной породообразующий минерал: каолинит с хорошо выраженными отдельными элементами псевдогексагональной огранки. Кристаллиты изломаны, с несколько закругленными краями. N_g — 1,568; N_p — 1,560.

Минералогические примеси: галлуазит, кварц, циркон, ильменит, рутил, лейкоксен. графит, полевой шпат.

Химический состав, %

SiO_2	45,0—45,8	$CaO + MgO$	0,25—0,30
Al_2O_3	38,6—38,9	$K_2O + Na_2O$	—
Fe_2O_3	0,83—1,05	ППП	13,2—13,6
TiO_2	0,92—1,11		

Зерновой состав: содержание частиц размером больше 10 мкм — 31,6%; меньше 10 мкм — 68,4%. Остаток на сите 10 000 отв. см² — 1—15%.

Физико-химические характеристики

Теплота смачивания, Дж кг$\cdot10^3$	0,51
Набухание, %	2,55
Емкость катионного обмена, г.моль$\cdot10^3$	10,04
Оптимальное влагосодержание пасты, %	75,00
Плотность каолина, высушенного при температуре 110° С, кг/м³	2,610
Температура, °С:	
спекания (образцы после отмучивания)	1400
плавления	1700

Технические характеристики

Белизна, %:	
в сухом состоянии	78,0
» обожженном состоянии	87,5
Пластичность по Аттербергу	36,0
Предел прочности при изломе в высушенном состоянии, МПа	1,15
Усадка, %:	
при высушивании	5,0
» обжиге при температуре 1350° С	18,0
Водопоглощение при обжиге при температуре 1350° С, %	13,8

КАОЛИН ЗАПАДНОДИБРОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ КАОЛИНОВ

Географическое расположение. Покровский район Днепропетровской области.

Запасы: до 6900 тыс. т.

Используется: после обогащения полевошпатовый, кварцевый и каолиновый концентраты пригодны для производства тонкой керамики и электрокерамики.

Химический состав, %

SiO_2	67,0	CaO	0,37
Al_2O_3	20,56	MgO	0,14
Fe_2O_3	0,56	K_2O	4,98
TiO_2	0,27	Na_2O	0,25
		ППП	5,3

Обогащается: гидроциклонным методом с последующей флотацией.

Продукты обогащения:

пегматит: $K_2O + Na_2O$ (9,09%); $K_2O:Na_2O$ (20,1%); Fe_2O_3 (0,14%);

кварцевый песок: SiO_2 (99,4%); Fe_2O_3 (0,14%); K_2O-Na_2O (0,27%). После флотации Fe_2O_3 снижается до 0,05%;

каолин: Al_2O_3 (37,9—38,7%); $Fe_2O_3 + TiO_2$ (0,48—0,18%); K_2O-Na_2O (0,16—1,73%).

Соответствие стандартам. пегматит — I сорт по ГОСТ 7030—54, кварцевый песок — I сорт по ГОСТ 7031—54, каолин — I—II сорта по ГОСТ 6138—61.

ФАРФОРОВЫЙ КАМЕНЬ ГУСЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Географическое расположение Владивостокский район Приморского края РСФСР.

Запасы. 1500—2000 тыс. т, в том числе фарфора 529 тыс. т.

Эксплуатируется. Артемовским фарфоровым заводом.

Используется. в производстве тонкой керамики.

Основной породообразующий минерал: гидротермально измененный дацитовый порфир типа вторичных кварцитов.

Минералогические примеси: лимонит, альбит, лейкоксен, рутил.

Различаются три основные разновидности фарфорового камня: бесщелочная — $K_2O + Na_2O < 0{,}3\%$; нормально щелочная — $K_2O + Na_2O < 1{,}33$—2,22%; щелочная — $K_2O + Na_2O < 4{,}83$—5,47%.

Минералогический состав основных разновидностей, %

	Бесщелочная	Нормально щелочная	Щелочная
Кварц	56,0	50—55	40—45
Каолинит	40,0	20—29	4—10
Гидрослюды	2,0	14—22	27—32
Альбит	2,0	2—3	24—28

Химический состав, %

SiO_2	73,2—78,8	$CaO + MgO$	0,91—2,02
Al_2O_3	14,9—18,8	K_2O	0,11—5,15
Fe_2O_3	0,16—1,0	Na_2O	0,0—3,20
TiO_2	0,10—0,73	ППП	4,37—4,63

Белизна после обжига, %	92,0—97,0
Предел прочности при изгибе, МПа:	
воздушно-сухих образцов	2,2—6,5
обожженных	43—148
Усадка, %:	
при сушке	2,5—2,8
огневая	0,27—1,20
полная	1,38—3,7
Водопоглощение образцов, обожженных при температуре 1410° С	18,0—19,7
Огнеупорность, °С	1700

Кроме основного месторождения гусевского фарфорового камня, могут представлять интерес следующие месторождения (табл. 6.24).

Таблица 6.24

Месторождения фарфорового камня

Месторождение и его географическое расположение	Химический состав, %	Запасы, тыс т
Сайдоно-Цейское месторождение альбитофиров в Северо-Осетинской АССР	SiO_2—78,8; Al_2O_3—12,0; Fe_2O_3—0,6; CaO—0,4; MgO—0,3; K_2O—2,3; Na_2O—4,0	Ориентировочно 2800
Чирагидзорское месторождение кварцевых порфиров в АзССР	SiO_2—73—77; Al_2O_3—12—13; Fe_2O_3—0,3—2,5; K_2O—Na_2O—3—5	То же
Усть-Кяхтинское месторождение кварцево-серицитовых сланцев в Бурятской АССР	Fe_2O_3—до 1% (I разновидность), Fe_2O_3—до 2% (II разновидность)	Ориентировочно 1000 Ориентировочно 10 000

Глины

ОГНЕУПОРНЫЕ ГЛИНЫ ВЕСЕЛОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Географическое расположение: Добропольский район Донецкой области.

Запасы: А + В + С = 11 144 тыс. т.

Эксплуатируется: Веселовским рудником МПСМ СССР и Славянским арматурно-изоляторным заводом.

Используется: в производстве хозяйственного фарфора и электрофарфора, стекла и в радиоэлектронике.

Основной породообразующий минерал: каолинит, гидрослюда.

Минералогические примеси: кварц, оксиды железа.

Химический состав, %

SiO_2	51,2—60,8	$CaO + MgO$	1,45—1,77
Al_2O_3	25,9—32,9	K_2O	1,42—1,89
Fe_2O_3	0,83—1,03	Na_2O	0,34—0,61
TiO_2	0,65—0,87	SO_3	Сл.—0,3
		ППП	0,34—0,61

Зерновой состав: содержание частиц размером больше 10 мкм — 2,06—2,76%. Остаток на сите 10 000 отв. см² — 0—0,14%.

Емкость катионного обмена, г/моль·10³	20,7—28,8
Пластичность	15—25
Усадка при обжиге при температуре 1300° С, %	15,1—16,0
Водопоглощение после обжига при температуре 1300° С, %	2,03—2,9
Огнеупорность, °С	1580—1750

ОГНЕУПОРНЫЕ ГЛИНЫ ЧАСОВЪЯРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Географическое расположение: Артемовский район Донецкой области.

Запасы, тыс. т: А + В + C_1 — 41 895, C_2 — 1377; в целиках. А + В + C_1 — 37 917, C_2 — 1259.

Эксплуатируется: Часовъярским комбинатом огнеупорных изделий.

Используется: в производстве огнеупорных изделий, в фарфоро-фаянсовой, машиностроительной, стекольной, химической и других отраслях промышленности.

Основной породообразующий минерал: каолинит, гидрослюда.

Химический состав, %

SiO_2	54,3—56,3	$CaO + MgO$	0,92—2,53
Al_2O_3	31,13—34,16	$K_2O + Na_2O$	2,51—3,90
Fe_2O_3	1,2—1,8	ППП	7,17—10,2
TiO_2	0,92—1,45		

Зерновой состав: содержание частиц размером больше 10 мкм — 9,3—0,40%, меньше 10 мкм — 90,7—99,6%. Остаток на сите 10 000 отв. см² — 2,7—0,1%.

Емкость катионного обмена, г/моль·10³	26,4
Набухание, %	38,3
Пластичность	26,0—29,0
Плотность, кг/м³	2,67·10³
Предел прочности при изломе в высушенном состоянии, МПа	3,40—5,65
Усадка при высушивании, %	8,5—10,4
Водопоглощение при температуре 1300° С, %	0,02—6,8
Огнеупорность, °С	1580—1730

ОГНЕУПОРНЫЕ ГЛИНЫ НОВОРАЙКОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Географическое расположение: Константиновский район Донецкой области.

Запасы, тыс. т: А + В + C_1 — 70 249, C_2 — 22 885.

Эксплуатируется: Дружковским рудоуправлением.

Используется: в производстве огнеупорных материалов и фарфоровых изделий.

Химический состав, %

SiO_2	47,0—57,1	K_2O	1,41—1,79
Al_2O_3	27,1—37,4	Na_2O	0,15—1,00
Fe_2O_3	0,54—2,72	SO_3	0,10—0,22
TiO_2	0,94—0,68	ППП	10,22—8,88
CaO + MgO	2,22—1,20		

Зерновой состав: содержание частиц размером больше 10 мкм — 1,96%, меньше 10 мкм — 98,04%. Остаток на сите 10 000 отв./см² — 0,05—0,12%.

Емкость катионного обмена, г/моль·10³	19,4
Пластичность	13—43
Предел прочности при изломе, МПа:	
в высушенном состоянии	1140
при обжиге при температуре 1350° С	13 470
Усадка, %:	
при высушивании	11,5
» обжиге при температуре 1350° С	13,5—21,1
Водопоглощение при обжиге при температуре 1350° С, %	0,14—4,1
Огнеупорность, °С	1540—1570

ОГНЕУПОРНЫЕ ГЛИНЫ ТРОШКОВСКОГО (ПОЛОВИНСКОГО) МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Географическое расположение: Иркутская область.

Запасы, тыс. т: А + В + C_1 — 57 500, C_2 — 20 655.

Эксплуатируется: Хайтинским фарфоровым заводом, Новоленинским заводом огнеупорных изделий.

Используется: для производства фарфоровых и огнеупорных изделий.

Основной породообразующий минерал: каолинит и галлуазит в различных соотношениях.

Минералогические примеси: кварц, полевой шпат, слюда.

Химический состав, %

SiO_2	48,8—53,7	CaO + MgO	1,37—3,12
Al_2O_3	28,3—37,3	K_2O	0,13—0,43
Fe_2O_3	0,35—1,12	Na_2O	0,11—0,22
TiO_2	0,14—0,51	ППП	9,43—11,89

Зерновой состав: содержание частиц размером больше 10 мкм — 17,9%, меньше 10 мкм — 80,1%. Остаток на сите 10 000 отв. см² — 0,08—5,69%.

Емкость катионного обмена, г/моль·10³	25,9—33,8
Плотность, кг/м³	(2,59—2,62)·10³
Пластичность	17,9—28,8
Предел прочности, МПа:	
при изломе в высушенном состоянии	9,60—2,260
» обжиге при температуре 1350° С	1 600—15 670
Усадка, %:	
при высушивании	9,7—13,1
» обжиге при температуре 1350° С	21,2—25,2
Водопоглощение при обжиге при температуре 1350° С, %	0,07—1,5

ГЛИНЫ ТАНКЕРЫССКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Географическое расположение: Целиноградский район Целиноградской области.

Запасы: А + В — 2931 тыс. т.

Эксплуатируется: Целиноградским фарфоровым заводом.

Используется: в производстве тонкой керамики и санитарно-строительных изделий.

Химический состав, %

SiO_2	57,7—58,6	TiO_2	0,4—1,2
Al_2O_3	16,9—35,0	ППП	8,0—10,0
Fe_2O_3	1,8—3,0		

Пластичность	25—26
Огнеупорность, °С	1700

ГЛИНЫ ФЕДОРОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Географическое расположение: Шахтинский район Ростовской области.

Запасы: А + В + C_1 — 4292 тыс. т.

Используется: пригодны для производства тонкой и санитарно-строительной керамики.

Основной породообразующий минерал: каолинит.

Минералогические примеси: кварц, оксиды железа.

Химический состав, %

SiO_2	52,4—55,9	CaO	0,20—0,60
Al_2O_3	26,6—28,4	MgO	0,94—1,10
Fe_2O_3	2,1—6,1	K_2O	3,22—3,46
TiO_2	0,55—0,66	SO_3	0,10—0,34
		ППП	8,30—8,66

Зерновой состав: содержание частиц размером меньше 1 мкм 73,8—81,2%. Остаток на сите 10 000 отв./см² — 10—16%.

Огнеупорность 1500—1700 °С.

КАОЛИНОВЫЕ ГЛИНЫ БАЛАЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Географическое расположение: Красноярский край.

Запасы. А + В + С — 4440 тыс. т.

Используется: пригодны для производства тонкой керамики и облицовочных плиток. После обогащения кварцевый концентрат пригоден для производства стекла.

Основной породообразующий минерал: каолинит, кварц, полевой шпат.

Химический состав, %

SiO_2	49,0—54,0	$CaO + MgO$	0,17—0,86
Al_2O_3	30,8—37,1	$K_2O + Na_2O$	1,24—1,54
Fe_2O_3	0,4—1,0	ППП	7,75—12,71
TiO_2	0,2—0,4		

БЕНТОНИТОВЫЕ ГЛИНЫ ЧЕРКАССКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ДАШУКОВСКИЙ УЧАСТОК)

Географическое расположение: Звенигородский район Черкасской области.

Запасы: А + В + С = 108 052 тыс. т.

Эксплуатируется: Константиновским заводом «Утяжелитель».

Используется: для производства глинита и фаянсовых изделий.

Основной породообразующий минерал: монтмориллонит, бейделит.

Минералогические примеси: кварц, мусковит, гематит, лейкоксен, глауконит.

Химический состав, %

SiO_2	50,6—52,8	$K_2O + Na_2O$	Сл. — 0,05
Al_2O_3	15,6—19,3	SO_3	Сл. — 0,19
Fe_2O_3	7,6—8,4	ППП	6,26—7,40
TiO_2	0,35—0,50		
$CaO + MgO$	3,3—4,6		

Соотношение оксидов	$SiO_2 : Al_2O_3$ = 3,8 : 1,0
Бентонитовое число	20—33
Связующая способность, МПа	1,57
Емкость катионного обмена, г/моль · 10^3	$70,8 \cdot 10^{-3}$
Теплота смачивания, Дж/кг · 10^3	25,2—49,2
Набухание, %	43,0
Пластичность	27—32,3
Удельная поверхность, $м^2/г$	624,6

БЕНТОНИТОВЫЕ ГЛИНЫ АКСАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Географическое расположение. Грузинская ССР.

Запасы. А + В + С = 391 тыс. т.

Используется: в производстве керамических и других изделий.

Основной породообразующий минерал: монтмориллонит, бейделит. N_g — 15,27; N_p = 15,15.

Минералогические примеси: кварц, биотит, плагиоклаз, хлорит, гипс, карбонаты, лимонит.

Химический состав, %

SiO_2	57,7—59,6	K_2O	1,2—2,0
Al_2O_3	22,8—26,7	Na_2O	1,35—2,00
Fe_2O_3	1,41—1,80	SO_3	0—0,44
TiO_2	0,50—0,60	ППП	4,9—6,9
$CaO + MgO$	4,56—8,21		

Зерновой состав: содержание частиц размером больше 10 мкм — 14,1—31,0%.

Соотношение оксидов	$SiO_2 : Al_2O_3$ = 2,4 : 5,0
Связующая способность, МПа	1,64—2,23
Емкость катионного обмена, г/моль · 10^3	$80,0 \cdot 10^{-3}$
Теплота смачивания, Дж/кг · 10^3	1,25—4,55
Пластичность	6,0—67,0
Удельная поверхность, $м^2/г$	397

БЕНТОНИТОВЫЕ ГЛИНЫ КУРЦЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (КИЛА)

Географическое расположение: Симферопольский район Крымской области.

Запасы: тыс. т: А + В + С = 57, забалансовые — 1215.

Эксплуатируется: заводом Крымстройдеталь.

Используется: для химической промышленности.

Основной породообразующий минерал: монтмориллонит.

Минералогические примеси: кварц, опал, полевой шпат, мусковит.

Химический состав, %

SiO_2	48,7—52,0	K_2O	0,110—0,38
Al_2O_3	14,7—18,0	Na_2O	0,05—0,92
Fe_2O_3	3,19—4,50	SO_3	0—0,34
TiO_2	0—0,15	ППП	4,29—13,90
$CaO + MgO$	7,12—8,55		

Зерновой состав: содержание частиц размером больше 10 мкм 70—73%.

Соотношение оксидов	$SiO_2 : Al_2O_3$ = 4,9 : 1,0
Бентонитовое число (коллоидальность)	100
Связующая способность, МПа	2,20
Емкость катионного обмена, г/моль · 10^3	$116 \cdot 10^{-3}$
Теплота смачивания, Дж/кг · 10^3	5,51
Набухание, %	103,9
Пластичность	27,9
Удельная поверхность, $м^2/г$	762

БЕНТОНИТОВЫЕ ГЛИНЫ ОГЛАНЛЫКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Географическое расположение: Туркменская ССР.

Запасы: А + В + С = 672 тыс. т.

Эксплуатируется: Огланлыкским бентонитовым рудником.

Используется: в производстве тонкой керамики.

Основной породообразующий минерал: монтмориллонит.

Минералогические примеси: бейделит, пылевидный кварц, карбонат, гипс, полевой шпат, биотит, лимонит.

Химический состав, %

SiO_2	69,3—70,7	K_2O	0,24—0,83
Al_2O_3	14,0—17,2	Na_2O	1,80—1,99
Fe_2O_3	0,86—1,44	SO_3	0 — сл.
TiO_2	0,16—0,32	ППП	4,9—5,32
CaO + MgO	5,0—6,0		

Зерновой состав: содержание частиц размером больше 10 мкм — 15,5—16,5%.

Соотношение оксидов	$SiO_2 : Al_2O_3$ = 4 : 5
Бентонитовое число	60—100
Связующая способность, МПа	1,74—1,84
Пластичность	22,5—43,6

БЕНТОНИТОВЫЕ ГЛИНЫ ПЫЖЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Географическое расположение. Ново-Ушицкий район Хмельницкой области.

Запасы, тыс. т: А + В + С — 426, забалансовые — 128.

Эксплуатируется. Каменец-Подольским алебастровым заводом.

Используется: в производстве тонкой керамики.

Основной породообразующий минерал: монтмориллонит. N_g = 1,504—1,510; N_p = 1,48—1,49.

Химический состав, %

SiO_2	60,5—61,22	CaO + MgO	7,99—8,36
Al_2O_3	20,9—21,7	K_2O + Na_2O	0,78—1,59
Fe_2O_3	1,19—2,07	ППП	4,1—6,2
TiO_2	0,11—0,18		

Зерновой состав: содержание частиц размером больше 10 мкм — 67,5—92,8%, меньше 10 мкм — 7,4—32,5%.

Соотношение оксидов	$SiO_2 : Al_2O_3$ = 4,6 : 1,0
Бентонитовое число	13,0—32,0
Связующая способность, МПа	1,14
Емкость катионного обмена, г-моль·10^3	100,2
Теплота смачивания, Дж/кг·10^3	5,22
Набухание, %	95,2
Пластичность	40—64,2
Огнеупорность, °С	1320—1350
Удельная поверхность, м²/г	760—842

Кроме описанных выше основных месторождений глин, для производства тонкой керамики представляют интерес и другие месторождения. Характеристика глин этих месторождений приведена в табл. 6.25.

Таблица 6.25

Характеристика глин, используемых для производства тонкой керамики

Месторождение и географическое расположение его	Содержание основных оксидов, %			Запасы, тыс. т
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	
Владимирское, Красносулинский район Ростовской области	63,8—64,0	21,0—25,9	2,2—5,6	C_1 — 6 959; C_2 — 5 192
Власовское, Московская область	51,3—79,2	13,5—26,8	1,32—3,2	А + В + С — 315
Гольдшмитовское, Уярский район Красноярского края	54,9—66,6	15,2—29,5	1,04—2,24	C_1 — 494; C_2 — 906
Уярское, Уярский район Красноярского края	58,3—74,6	16,2—37,3	0,7—4,3	В + С — 385
Чардахлинское, Шамхорский район (Азербайджан)	55,5—61,8	25,3—30,5	1,25—1,36	В + С — 513
Западноубаганское, Кустанайская область	42,9	39,7	0,6	20 000—30 000 (ориентировочно)
Айзин-томарское, Целиноградский район Целиноградской области	49,5—60,4	26,1—43,4	0,8—3,3	А + В + С — 9 375
Акчийское, Джезказганский район Джезказганской области	50,3	30,2	2,24	В + С = 1 014
Амангельдинское, Амангельдинский район Кустанайской области	30,6	—	0,4—1,0	А + В + С = 25 269
Балайское, ж/д станция Балай Красноярской ж. д.	57,9	23,8	3,4	А + В + C_1 = 1 133
Цецлаурское, неподалеку от г. Кабулети (Грузия)	54,1—55,9	26,4—28,3	2,7—3,7	А + В + C_1 = 1 642

Продолжение табл. 6.25

Месторождение и географическое расположение его	Содержание основных оксидов, %			Запасы, тыс. т.
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	
Чуманянское, Алавердинский район (Армения):				
I	40,5–62,3	20,2–35,5	0,11–11,4	$B+C_1$ — 2 458
II	63,8–73,4	14,5–27,3	0,09–7,60	
Месторождение Белое Глинище, Карагандинская область	70,1	18,94	1,42	$A+B+C_1$ — 4 390
Кзыл-Кийское, Ошская область (Киргизия)	43,1–76,1	10,2–36,8	1,7–2,5	$A+B+C_1$ — 906
Мойское, Павлодарская область	47,4–66,0	16,0–35,0	1,1–4,8	$A+B+C_1$ — 2 649
Почаевское, Тернопольская область	57,4	17,3	1,6	C_1 — 863

Палыгорскит

Палыгорскит представляет собой водный алюмосиликат Mg с идеальной формулой $R_5[Si_8O_{20}](OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$, где R — Al^{3+} частично заменен Mg^{2+} и Fe^{3+}. Его слоисто-ленточная кристаллическая структура подобна структуре амфибола и образует цеолитоподобные каналы.

Кристаллы двухосные, показатели преломления N_g = 1,540—1,558; N_g — N_p = 0,030. Для скрытокристаллической разновидности $N_{ср}$ = 1,520. Установлены формы кристаллов в виде волокон длиной 4—5 мкм или планковидные длиной 0,5—1 мкм.

Частицы кристаллизуются в виде сдвоенных в ленты одномерных пироксеновых цепочек. Соседние ленты соединяются вдоль удлинения основаниями тетраэдров так, что вершины их в каждой чередующейся ленте направлены в противоположные стороны. Благодаря этому через последующую ленту в одном направлении повторяется соразмерное с ней пространство, т. е. канал, строго параллельный ленте.

Единственным месторождением палыгорскита, имеющим промышленное значение, является Черкасское месторождение палыгорскитовых и бентонитовых глин.

Географическое расположение: Звенигородский район Черкасской области.

Запасы: A + B — C = 13 694 тыс. т.

Эксплуатируется: Константиновским заводом «Утяжелитель».

Используется: для буровых растворов.

Основной минерал: палыгорскит.

Минералогические примеси: монтмориллонит, кварц, мусковит.

Химический состав, %

SiO_2	50,6	$CaO + MgO$	7,89
Al_2O_3	11,3	$K_2O + Na_2O$	0,55
Fe_2O_3	7,45	ППП	10,50
TiO_2	0,80		

Зерновой состав: содержание частиц размером больше 0,1 мкм — 1,2%.

Соотношение оксидов	$SiO_2 : Al_2O_3$ = 4,8 : 1,0
Бентонитовое число	84—90
Емкость катионного обмена, г моль·10^3	30,8
Теплота смачивания, Дж кг·10^3	6,32
Набухание, %	74,0
Пластичность	41,5
Плотность, кг/м³	$1,55 \cdot 10^3$
Удельная поверхность, кг м³	915

Глава 7

ПЛАВНИ И ОТОЩАЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

Полевые шпаты

Полевые шпаты являются широко распространенными породообразующими минералами. Их кристаллическая структура сложена анионными комплексами, состоящими из тетраэдров SiO_4 и AlO_4. При этом число ионов Si^{4+}, замещенных ионами Al^{3+}, не превышает половины. Как правило, устанавливаются стехиометрические отношения Si : Al, равные 3 : 1 либо 1 : 1, т. е. комплексные анионы могут быть выражены формулами Si_3AlO_8 или $SiAlO_4$ ($Si_2Al_2O_8$).

Тетраэдры SiO_4 и AlO_4 сочленены между собой в трехмерные каркасы. Полости в каркасах могут занимать ионы Na, Ca, K, Ba, Sr (рис. 7.1).

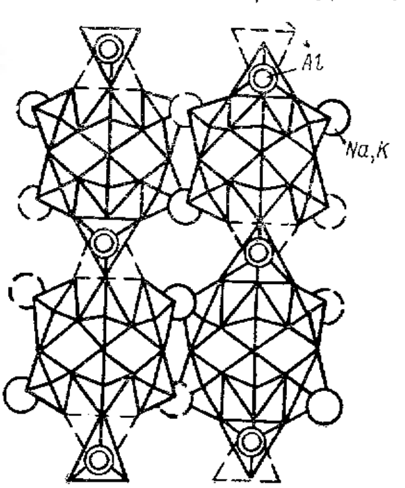


Рис. 7.1. Схема структуры полевого шпата

По химическому составу полевые шпаты являются алюмосиликатами Na, K, Ca и изредка Ba: $Na[AlSi_3O_8]$ — $K[AlSi_3O_8]$, $Ca[Al_2Si_2O_8]$, $Ba[Al_2Si_2O_8]$. Характерной особенностью минералов этой группы является способность образовывать изоморфные, главным образом бинарные ряды: $Na[AlSi_3O_8]$ — $Ca[Al_2Si_2O_8]$, $Na[AlSi_3O_8]$, $Ba[Al_2Si_2O_8]$.

В соответствии с особенностями химического состава полевые шпаты делят на три группы:

1) натриево-кальциевые полевые шпаты — плагиоклазы $Na[AlSi_3O_8]$ — $Ca[Al_2Si_2O_8]$, нередко в незначительных количествах присутствует $K[AlSi_3O_8]$;

2) калиево-натриевые полевые шпаты ортоклазы $K[AlSi_3O_8]$ — $Na[AlSi_3O_8]$, иногда в виде изоморфной примеси присутствует $Ca[Al_2Si_2O_8]$;

3) калиево-бариевые полевые шпаты гиалофаны $K[AlSi_3O_8]$ — $Ba[Al_2Si_2O_8]$, встречаются редко.

Плагиоклазы

$$(100-n)\,Na[AlSi_3O_8]\;n\,Ca[Al_2Si_2O_8],$$

где n меняется от 0 до 100. Плотность непрерывно возрастает от $2,61 \cdot 10^3$ до $2,76 \cdot 10^3$ кг м³.

Таблица 7.1

Характеристика полевого шпата

Марка	Характеристика	Область применения
Ш1К	Шпат полевой, сорт 1, кусковой	Производство электроизоляторов, художественного и хозяйственного фарфора, а также фаянсовой глазури
П1К	Пегматит, сорт 1, кусковой	
Ш2К	Шпат полевой, сорт 11, кусковой	Производство электроизоляторов
П2К	Пегматит, сорт 11, кусковой	
ШВМ	Шпат полевой, сорт высшии, молотый	Производство электроизоляторов, художественного и хозяйственного фарфора и фаянсовой глазури
ПВМ	Пегматит, сорт высший, молотын	
Ш1М	Шпат полевой, сорт 1, молотый	Применяется во всех отраслях промышленности
П1М	Пегматит, сорт 1, молотый	
Ш2М	Шпат полевой, сорт 11, молотый	Производство электроизоляторов
П1М	Пегматит, сорт 11, молотый	

Таблица 7.2

Нормы для кускового полевого шпата и пегматита

Показатель	Марка				Методы испытания
	Ш1К	Ш2К	П1К	П2К	
Содержание оксида железа (Fe_2O_3), %, не более	0,20	0,30	0,20	0,30	ГОСТ 2642.0—71 и ГОСТ 2642.1—71
Содержание суммы оксидов кальция и магния ($CaO + MgO$), %, не более	1,5	1,5	1,5	1,5	ГОСТ 2642.0—71 и ГОСТ 2642.1—71
Содержание суммы оксидов щелочных металлов ($K_2O + Na_2O$), %, не менее	12	11	8	8	ГОСТ 2642.0—71 и ГОСТ 2642.1—71
Соотношение оксидов массы щелочных металлов ($K_2O : Na_2O$), не менее	3	2	3	2	ГОСТ 2642.0—71 и ГОСТ 2642.1—71
Содержание кварца (свободной SiO_2), %, не более	8	10	30	30	—
Размер кусков, мм	20 200	20 200	20 200	20 200	—

Таблица 7.3

Нормы для молотого полевого шпата и пегматита

Показатель	Марка						Метод испытания
	ШВМ	Ш1М	Ш2М	ПВМ	П1М	П2М	
Содержание оксида железа (Fe_2O_3), %, не более	0,15	0,20	0,30	0,15	0,20	0,30	ГОСТ 2642.0—71 и ГОСТ 2642.1—71
Содержание суммы оксидов кальция и магния ($CaO + MgO$), % не более	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	ГОСТ 2642.0—71 и ГОСТ 2642.1—71
Содержание оксидов щелочных металлов ($K_2O + Na_2O$), %, не более	13	12	11	8	8	8	ГОСТ 2642.0—71 и ГОСТ 264.21—71
Соотношение оксидов щелочных металлов ($K_2O : Na_2O$), не менее	4	3	2	4	3	2	ГОСТ 2642.0—71 и ГОСТ 2642.1—71
Содержание кварца (свободной SiO_2), %, не более	8	8	10	30	30	30	—
Содержание влаги, %, не более	1	1	1	1	1	1	ГОСТ 2642.0—71 и ГОСТ 2642.1—71
Тонина помола (остаток на сите № 0056) по ГОСТ 3584—53, %, не более	2	2	2	2	2	2	—
Потери при прокаливании, %, не более	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	ГОСТ 11585—65

Гиалофаны

$$(100-n)\ K\ [AlSi_3O_8]\ nBa\ [Al_2Si_2O_8],$$

где n меняется от 0 до 35%. В виде примеси присутствуют Na_2O, CaO, иногда SrO. Плотность $(2{,}6-2{,}82) \cdot 10^3$ кг/м³.

Характеристика полевого шпата, применяемого в производстве тонкой керамики, дана в табл. 7.1.

Кусковой полевой шпат и пегматит по химическому составу и физическим свойствам должны соответствовать нормам, указанным в табл. 7.2.

Молотый полевой шпат и пегматит по химическому составу и физическим свойствам должны соответствовать нормам, указанным в табл. 7.3.

Указанные нормы содержания оксида железа Fe_2O_3 для полевого шпата и пегматита марок ШIК, ПIК, ШВМ, ШIМ, ПВМ и ПIМ разработаны для полевого шпата и пегматита Чупинского и Енского месторождений, поставляемых для производства художественного фарфора и фаянсовой глазури. Для полевого шпата и пегматита других месторождений в указанную норму включается сумма оксида железа и оксида титана $Fe_2O_3 + TiO_2$.

В полевом шпате и пегматите не допускаются посторонние примеси (турмалин, гранат и др.), видимые невооруженным глазом. Содержание слюды для полевого шпата и пегматита всех марок допускается в количестве не более 2 чешуек на 100 зерен во фракциях 0,8—0,63 и 0,63—0,5.

Таблица 7.4

Нормы для молотого полевого шпата и кварца

Показатель	Марка			Метод испытания
	ПФК	КПМ-1	КПМ-2	
Содержание оксида железа Fe_2O_3, %, не более	0,3	0,2	0,3	По п. 10 ГОСТ 2642—60
Содержание суммы оксидов кальция и магния $CaO + MgO$, %, не более	2,0	2,0	2,0	По пп. 13 и 14 ГОСТ 2642—60
Содержание суммы оксидов щелочных металлов $K_2O + Na_2O$, %, не менее	8,0	8,0	7,5	По п. 17 ГОСТ 2642—60
Содержание кварца (свободной SiO_2), %, не более	35	35	40	По п. 3.6 ГОСТ 7030—67
Соотношение массы оксидов щелочных металлов $K_2O : Na_2O$, не менее	0,9	0,9	Не нормируется	По пп. 18 и 19 ГОСТ 2642—60
Тонина помола (остаток на сите с сеткой № 0056), %, не более	—	2,0	2,0	По п. 3.7 ГОСТ 7030—67
Содержание влаги, %, не более	Не нормируется	2,0	2,0	По п. 6 ГОСТ 2642—60

Полевой шпат и пегматит кусковой и молотый, обожженные при температуре 1350—1370° С, должны иметь как на поверхности, так и в изломе чистый спек, без «мушек».

Обогащенное кусковое и молотое полевошпатовое сырье может быть следующих марок: ПФК — пегматит фаянсовый кусковой, КПМ-1 — кварц-полевошпатовое сырье молотое, сорт I; КПМ-2 — кварц-полевошпатовое сырье молотое, сорт II.

По химическому составу и физическим свойствам сырье должно соответствовать нормам, указанным в табл. 7.4.

Размер кусков пегматита марки ПФК должен быть в пределах 20—200 мм.

Кусковое и молотое кварц-полевошпатовое сырье, обожженное при температуре 1350—1370° С, должно иметь чистый спек, без «мушек».

В кусковом сырье не должно быть видимых невооруженным глазом засоряющих примесей: слюды, турмалина, граната и др.

Молотое полевошпатовое сырье из лейкократовых гранатов, полученное обогащением на Лянгарской обогатительной фабрике, характеризуется следующими показателями.

Характеристика молотого полевошпатового сырья

SiO_2, %	74,5±1,5
Al_2O_3, %	Не менее 13,0
$K_2O + Na_2O$, %	» » 8,5
Fe_2O_3, %	Не более 0,3
Влажность, %	» » 0,8
Размер зерен, %	» » 0,5
Содержание зерен размером более 0,3 мм, %	» » 15,0

Нормы для молотого обогащенного полевошпатового и кварц-полевошпатового сырья, применяемого в стекольной промышленности, приведены в табл. 7.5.

Таблица 7.5

Нормы для молотого обогащенного полевошпатового и кварц-полевошпатового сырья, применяемого в стекольной промышленности

Показатель	Нормы для полевошпатового сырья марок			Нормы для кварц-полевошпатового сырья марок		
	ПС-1	ПС-2	ПС-3	КПС-1	КПС-2	КПС-3
Содержание диоксида кремния SiO_2, %, не более	65			75		
Содержание оксида алюминия Al_2O_3, %, не менее	16			13		
Содержание железа Fe в пересчете на оксид железа Fe_2O_3, %, не более	0,2	0,3	Не нормируется	0,2	0,4	Не нормируется

Продолжение табл. 7.5

Показатель	Нормы для полевошпатового сырья марок ПС-1	ПС-2	ПС-3	Нормы для кварц-полевошпатового сырья марок КПС-1	КПС-2	КПС-3
Содержание суммы оксидов щелочных металлов ($Na_2O + K_2O$), %, не менее		10			7	
Содержание влаги, %, не более		1			1	
Тонина помола (остаток на сите с сеткой № 07) по ГОСТ 3584—53, %, не более		5			5	

Основные месторождения пегматитов и полевых шпатов

ПЕГМАТИТ СЕВЕРО-КАРЕЛЬСКОЙ ГРУППЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Географическое расположение: Карельская АССР.

Запасы, тыс. т: пегматит Хето-Ламбина A + B + C — 242; Чкаловская группа A + B + C — 261; полевой шпат Хето-Ламбина A + B + C = 53; Чкаловская группа A + B + C — 167.

Эксплуатируется: Чупинским рудоуправлением.

Используется: для производства тонкой керамики.

Основной породообразующий минерал: микроклин.

Минералогические примеси: кварц, биотит, гранаты, сульфиды.

Химический состав, %

	Пегматит	Полевой шпат
SiO_2	73,2—76,18	63,13
Al_2O_3	14,10—16,34	21,27
Fe_2O_3	0,39—0,40	0,30
TiO_2	—	—
CaO	1,30—1,38	0,83
MgO	0,83—1,22	0,50
K_2O	3,43—5,03	12,04
Na_2O	2,84—3,63	1,62
ППП	0,10—0,08	0,30

Сумма щелочных оксидов, %: 4,64—5,86 (пегматит), 13,7 (полевой шпат).

Соотношение щелочей: $K_2O : Na_2O$ = 1,06÷1,77 (пегматит); 7,4 (полевой шпат).

Температура, °С: 1580—1620 (плавления), 1400—1460 (спекания).

ПЕГМАТИТ МЕСТОРОЖДЕНИЯ СЕВЕРНАЯ МЫЛЬНИЦА

Географическое расположение: Свердловская область.

Запасы: $A + B + C_1$ = 322 тыс. т.

Эксплуатируется: Южно-Уральским арматурно-изоляторным заводом.

Используется: для производства керамических изделий.

Химический состав, %

SiO_2	73,81	MgO	0,71
Al_2O_3	14,26	K_2O	5,8
Fe_2O_3	1,05	Na_2O	2,85
TiO_2	—	ППП	0,11
CaO	1,24		

Сумма щелочных оксидов: 8,65%.

Соотношение щелочных оксидов $K_2O : Na_2O$ — 2—2,2.

ПЕГМАТИТ НАРЫН-КУНТИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Географическое расположение: Ольхонский район Иркутской области.

Запасы: $A + B + C_1$ — 410 тыс. т.

Эксплуатируется: Хайтинским фарфоровым заводом.

Используется: для производства тонкой керамики.

Основной породообразующий минерал: плагиоклаз, альбит.

Минералогические примеси: кварц, биотит.

Химический состав, %

SiO_2	62,2—66,4	K_2O	9,70—11,80
Al_2O_3	18,4—20,27	Na_2O	2,20—6,10
Fe_2O_3	0—0,28	ППП	0,10—0,17
CaO	0,3—0,71		
MgO	0,17—0,18		

Сумма щелочных оксидов: 11,9—17,9%.

Соотношение щелочных оксидов: 1,9—4,4.

ПЕГМАТИТ ЕЛИСЕЕВСКОГО (САПАТА БАЛКА) МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Географическое расположение: Приморский район Запорожской области.

Запасы, тыс. т: $A + B + C_1$ — 38, C_2 — 145.

Эксплуатируется: славянским арматурно-изоляторным заводом имени Артема.

Используется: для производства электродов и тонкой керамики.

Основной породообразующий минерал: микроклин.

Минералогические примеси: кварц, рудные минералы, слюда.

Химический состав, %

SiO_2	45,14—78,35	MgO	0,23—0,83
Al_2O_3	12,33—22,96	K_2O	9,37
Fe_2O_3	0,05—1,51	Na_2O	0—0,47
TiO_2	Сл.	ППП	2,5—8,47
CaO	1,6—2,16		

Сумма щелочных оксидов. 9,85—11,35%.

Соотношение щелочных оксидов $K_2O : Na_2O$ — 3,75 : 6,16.
Температура плавления, °С: 1170—1400 (калиевый), 1180—1450 (натриевый).

ПЕГМАТИТ МЕСТОРОЖДЕНИЯ БАЛКА БОЛЬШОГО ЛАГЕРЯ

Географическое расположение: Приморский район Запорожской области.
Запасы, тыс. т: $A + B + C_1 = 6286$, $C_2 = 1557$.
Эксплуатируется: славянским арматурно-изоляторным заводом имени Артема.
Используется: для производства электрофарфора, хозяйственного фарфора и стекла.
Основной породообразующий минерал: полевой шпат, мусковит.
Минералогические примеси: кварц, рудные минералы, слюда.

Химический состав, %

SiO_2	75,23—77,08	MgO	0,12—0,35
Al_2O_3	14,0—14,8	K_2O	2,35—5,42
Fe_2O_3	0,26—0,68	Na_2O	3,81—5,66
TiO_2	Сл.	ППП	—
CaO	0,54—0,13		

Сумма щелочных оксидов: 8,05—9,37%.
Соотношение щелочных оксидов $K_2O : Na_2O$ — 0,4 : 1,4.
Температура плавления: 1180—1400° С.

ПЕГМАТИТ БЕЛЬЧАКОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Географическое расположение: Березниковский район Ровенской области.
Запасы: $A + B + C = 243$ тыс. т.
Эксплуатируется: Сосновским быткомбинатом Управления бытового обслуживания населения.
Используется: для производства керамических изделий.
Основной породообразующий минерал: микроклин, плагиоклаз.
Минералогические примеси: кварц, биотит, мусковит, серицит, гранат, гидрооксиды железа.

Химический состав, %

SiO_2	68,40—75,90	MgO	Сл. — 0,86
Al_2O_3	14,09—16,59	K_2O	4,58—10,48
Fe_2O_3	0,18—0,39	Na_2O	0,71—3,48
TiO_2	Сл. — 0,02	ППП	0,44—1,23
CaO	0,33—1,03		

Сумма щелочных оксидов: 8,45—9,53%.
Соотношение щелочных оксидов $K_2O : Na_2O$ — 1,8 : 3,25.
Температура плавления: 1450° С.
Кроме описанных выше основных месторождений полевых шпатов для производства тонкой керамики представляют интерес и другие месторождения, характеристика которых дана в табл. 7.6.

Таблица 7.6

Характеристика полевых шпатов, перспективных для производства тонкой керамики

Месторождение, географическое расположение	Содержание основных оксидов, %					Запасы, тыс. т
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	
Приладожская группа						
Лупикко, неподалеку от г. Питкяранта: пегматит	74,86	14,32	0,49	4,40	4,12	$A + B + C_1 = 15\,833$
обогащенный пегматит	—	—	0,14	4,60	4,12	
Хепониеми	Пегматит, микроклин, плагиоклазовый					$A + B + C_1 = 1\,688$
Серая Горка	Пегматит					$A + B + C_1 = 798$
Булка	»					$A + B + C_1 = 981$
Улялегская группа						
Улялеги (Брусничное), ж/д станция Новые Пески	Пегматит					$A + B + C_1 = 1\,665$
Жильный шток (Большое)	Пегматит плагиоклазмикроклиновый					$A + B + C_1 = 357$
Улялеги (Кюрьяльское)	Пегматит микроклиновый					1 250
Баргинское, ж/д станция Заозерная Красноярской ж/д	Полевой шпат, пегматит					
	—	0,02—0,06	0,30—0,6	9,30—15,5	Следы—1,60	$A + B + C_1 = 2\,585$
				7—11	0,06—3,10	$C_2 = 200$
Слюдянское, неподалеку от г. Слюдянка Иркутской области	69,61	15,32	1,78	9,27	8,47	2 104 (ориентировочно)
Компановское, ж/д станция Балай Красноярской ж/д	Кварцевые и полевошпатовые песчаники, цементированные каолином					$C_1 = 1\,579$, $C_2 = 35$

Месторождение, географическое расположение	Содержание основных оксидов, %					Запасы, тыс. т.
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	
Тафуинское, Приморский край	72,6	15,9	0,77	3,9	—	—
Огневско-бакенское, Восточно-казахстанская область		—	0,10—0,86	7,55 - 11,95	0,28—2,0	3 830
Джалтызское, Коктерский район Джамбулской области	65 -79	12—20	0,32 — 1,24	20,25 13,28	—	18 600 (пегматит), 13 350 (полевой шпат)

Гранитоидные породы

ГРАНИТ (РАПАКИВИ) ПРИЛАДОЖСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Географическое расположение: Выборгский район Ленинградской области.
Используется пригоден для производства электрокерамики; после обогащения может быть использован для производства абразивов.
Основной породообразующий минерал: микроклин, плагиоклаз.
Минералогические примеси: кварц, оксиды железа.

Химический состав, %

SiO_2	—	MgO	—
Al_2O_3	—	K_2O	5,2 5,4
Fe_2O_3	2,68 – 3,12	Na_2O	2,8—3,0
TiO_2	—	ППП	—
CaO	1,39—1,55		

Сумма щелочных оксидов: 8,0 -8,5%.
Соотношение щелочных оксидов $K_2O : Na_2O$ — 1,8 : 1,92.

ГРАНИТ КАМЕННО-БРОДСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Географическое расположение: Новоград-Волынский район Житомирской области.
Запасы: А В – С - 694 тыс. м³.
Эксплуатируется: Новоград-Волынским промкомбинатом.
Используется: в качестве строительного камня; после рудоразборки или обогащения пригоден для производства тонкой керамики.
Основной породообразующий минерал: калиевый полевой шпат, в пегматитовых жилах плагиоклаз.

Минералогические примеси: кварц, гематит, магнетит, карбонаты.

Химический состав, %

SiO_2	71,6—72,9	MgO	0,54—0,60
Al_2O_3	17,9—18,3	K_2O	4,20 -4,30
Fe_2O_3	0,24—1,54	Na_2O	2,04 -2,35
TiO_2	—	ППП	0,96 1,00
CaO	1,20 -1,25		

Сумма щелочных оксидов: 6,24—6,65%.
Соотношение щелочных оксидов $K_2O : Na_2O$ — 2,1 : 2,25.

ГРАНИТ СЕМИГОРОДСКОГО (КОРОСТЕНСКОГО) МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Географическое расположение: Житомирская область.
Запасы: А · В – C_1 — 19 931 тыс. м³.
Эксплуатируется: Коростенским гранитным карьером.
Используется: в качестве строительного камня; после обогащения пригоден для производства тонкой керамики.
Основной породообразующий минерал: калиевый полевой шпат, плагиоклаз.
Минералогические примеси: кварц, магнетит, гематит, биотит, роговая обманка, молибден, циркон.

Химический состав, %

SiO_2	72,3—73,9	MgO	Сл. 0,20
Al_2O_3	13,6 -14,2	K_2O	5,30 5,40
Fe_2O_3	2,1 -3,3	Na_2O	2,90—3,40
TiO_2	0,32 0,36	ППП	0,46—0,86
CaO	1,45 1,03		

Сумма щелочных оксидов: 8,2 -8,8%.
Соотношение щелочных оксидов $K_2O : Na_2O$ — 1,57 : 1,82.

ГРАНИТ ЛЕЙКОКРАТОВЫЙ ЛЯНГАРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (КАРИЧ-САЙСКИЙ УЧАСТОК)

Географическое расположение: Самаркандская область.
Запасы: А + В + С - 24.3 тыс. т.
Эксплуатируется: Лянгарским рудоуправлением.
Используется: после обогащения получают кварц — полевошпатовый концентрат, пригодный для использования в производстве тонкой керамики.
Основной породообразующий минерал: полевой шпат, микроклин, плагиоклаз, кварц.
Минералогические примеси: слюда (биотит и мусковит), гранат, оксиды железа.

Химический состав, %

SiO_2	75,6—76,2	MgO	0,10 -0,58
Al_2O_3	15,9—12,6	K_2O	4,0 -5,9
Fe_2O_3	1,25 -0,38	Na_2O	3,9—4,3
TiO_2	Сл. – 0,10	ППП	0,33—0,85
CaO	0,77 -0,48		

Сумма щелочных оксидов: 7,9—10,2%.
Соотношение щелочных оксидов $K_2O : Na_2O$ = 1,02 : 1,4.

Обогащенные кварц-полевошпатовые продукты

Исходное сырье: лейкократовые граниты Лянгарского месторождения.

О б о г а щ а ю т с я:

1) флотацией с последующей электро- и магнитной сепарацией;

2) магнитной сепарацией с последующей селективной флотацией железосодержащих примесей, слюд, полевого шпата и кварца.

П р о д у к т ы   о б о г а щ е н и я:

1) полевошпатовый концентрат, кварцевый концентрат, слюда чешуйчатая и молотая, гранат для абразивов;

2) коллективный полевошпатовый концентрат, кварц, слюда, гранат, калиевый и натриевый полевые шпаты.

Химический состав, %, полевошпатового концентрата

SiO_2	70,7—77,8
Al_2O_3	11,1—17,80
Fe_2O_3	0,21—0,81
$K_2O + Na_2O$	3,50—9,58

З е р н о в о й   с о с т а в   п о л е в о ш п а т о в о г о   к о н ц е н т р а т а: содержание частиц размером больше 0,3 мкм — 7,8—23,7%, больше 0,06 мкм — 75,1—89,2%.

Химический состав полевых шпатов дан в табл. 7.7.

Т а б л и ц а 7.7

Химический состав полевых шпатов

Продукт обогащения	Fe_2O_3	$K_2O + Na_2O$	$K_2O : Na_2O$
Коллективный полевошпатовый концентрат	0,46	13,1	1,46
Калиевый полевой шпат	—	13,1	1,69
Натриевый » »	—	12,9	1,19
Кварц	0,14	5,7	1,03

С о о т в е т с т в и е   с т а н д а р т а м: СТУ 89-886-65.

В ы х о д   п р о д у к т о в   о б о г а щ е н и я:

1) полевошпатовый концентрат и кварцевый концентрат;

2) коллективный полевошпатовый концентрат (21,5%), калиевый полевой шпат (10,8%) и натриевый полевой шпат (10,3%).

Кварц и кварцевые пески

В производстве тонкой керамики используются жильный кварц, кварцевый песок и кварцевые отходы каолиновых обогатительных фабрик. Назначение этого сырья — вводить в массу кремнезем как скелетообразующий компонент в структурах силикатных расплавов.

Кварц — минерал с тригональной сингонией состава SiO_2, со стеклянным жирным блеском, спайностью неявной по 1011 и 0111. Кристаллы и зерна случайной формы. В обломочном кварце зерно обычно имеет закругленные края и грани. Плотность — $2{,}66 \cdot 10^3$ кг/м^3. Имеет ряд модификаций, существующих самостоятельно либо в смесях при различных температурах (рис. 7.2).

Модификации кварца приведены в табл. 7.8.

Кварцевый песок для тонкой керамики должен иметь следующие показатели качества (табл. 7.9).

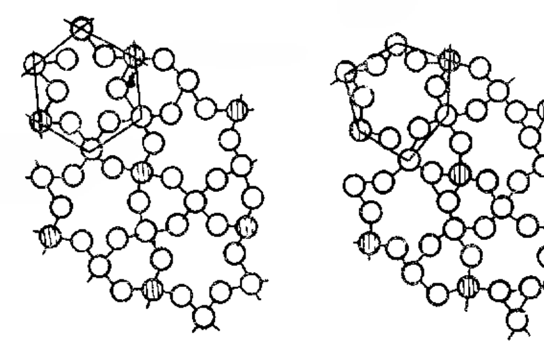


Рис. 7.2. Схема структуры кварца

Т а б л и ц а 7.8

Модификации кварца

Модификация	Кристаллическая система	N_g	N_p	Плотность, кг/м$^3 \cdot 10^3$	Температурная область стабильного состояния, °С
β-кварц	Тригональная	1,55	1,54	2,650	До 573
α-кварц	Гексагональная	1,54	1,53	2,533	573—870
γ-тридимит	Ромбическая	1,473	1,469	2,27—2,35	До 117
β-тридимит	Гексагональные пластинки	1,475		2,333	117—163
α-тридимит	Гексагональная		1,487	2,228	870—1470
α-кристобалит	Кубическая		1,466	2,222	1470—1713
β-кристобалит	Ромбическая псевдокубическая	1,485	1,484	2,38—2,34	Ниже 180—270

Т а б л и ц а 7.9

Показатели качества кварцевого песка, используемого для производства тонкой керамики

Показатель	Сорт I	Сорт II
SiO_2, %, не менее	95,0	93,0
$Fe_2O_3 + TiO_2$, %, не более	0,2	0,3
CaO, %, не более	1,0	2,0
Потери при прокаливании, %, не более	1,0	2,0
Содержание каолина, %, не более	1,0	2,0
Остаток на сите № 4, %, не более	2,0	5,0
Влажность, %, не более	5,0	5,0

Таблица 7.10

Химический состав, %, кварцевых отходов

Кварцевые отходы обогатительных фабрик	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O+Na_2O	ППП
Просяновской:								
непромытые	87,8	7,65	0,08	0,06	0,4	0,70	2,08	1,19
промытые	91,1	5,80	0,07	0,08	0,6	0,14	1,96	0,21
Глуховецкой:								
непромытые	92,5	4,60	0,04	0,09	1,1	0,12	0,01	1,5
промытые	96,5	1,40	0,05	0,08	1,2	0,07	0,01	0,8
Дубровской	85,27	8,61	0,13	0,06	0,27	0,10	4,74	0,99

В кварцевом песке не допускаются засоряющие примеси, видимые невооруженным глазом, за исключением примесей полевого шпата. В табл. 7.10 приведен химический состав кварцевых отходов, используемых для производства тонкой керамики.

Кроме кварцевых отходов обогатительных фабрик для производства тонкой керамики могут быть использованы кварцевые пески следующих месторождений табл. 7.11).

Характеристика жильного кварца различных месторождений приведена в табл. 7.12.

Таблица 7.11

Характеристика кварцевых песков, используемых для производства тонкой керамики

Месторождение и географическое расположение	Содержание основных оксидов, %			Запасы, тыс. т
	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	
Неболчинское, Новгородская область	97,61	0,12	0,03	А Б+C_1 — 12 092
Люберецкое, Московская область	98,0—99,0	0,02—0,08	0,03	А В C_1 22 125
Егановское, Московская область	90,8—99,38	0,003—0,57		А -В+C_1 — 32 687
Томилинское, Теренгульский район Ульяновской области	99,25—99,77	0.06 0,1	0,02—0,04	А В+C_1 — 40 932
Чапаевское, Чапаевский район Куйбышевской области	98,66	0,20		А+В C_1 — 4 063
Караул-Тау, Башкирская АССР	96,5—98,65	0.03—0,28		А -В+C_1 — 2 755

Месторождение и географическое расположение	Содержание основных оксидов, %			Запасы, тыс. т
	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	
Ерзовское, Ирбитский район Свердловской области	99,36	1.51		А В C_1 — 1 221
Сугоякское, Красноармейский район Челябинской области	97,10	0,14		А+В+C_1 — 9 922
Дзержинское, Красноярский край	97,8	0,1		А+В+C_1 — 3 392
Талунское, Иркутская область	94,4—99,3	0,05—0,37	0,19	5 088
Авдеевское, Донецкая область	97,34—97,70	0,12—0,16		34 223
Новоселовское, Харьковская область	99,0	0,02—0,04		19 955
Глебовское, Репкинский район Черниговской области	98,2	0,02—0,2	0,05—0,06	5 325
Согутинское, Киргизия	93—95	0,26—0,35	-	8 977
Медвежьегорское (белый кварц), Карелия	98,8	0,52	0,05	—

Кварц-полевошпатовые пески

КВАРЦ-ПОЛЕВОШПАТОВЫЕ ПЕСКИ АЗАТ-БАШСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Географическое расположение: Ташкентский район Ташкентской области.

Запасы: 5—6 млн. т (ориентировочно).

Используются: после обогащения кварцевый и полевошпатовый концентраты пригодны для использования в тонкокерамическом, электроизоляторном, абразивном и стекольном производствах.

Основной породообразующий минерал: кварц (74—78%), микроклин (4,5—7%), плагиоклаз (2,7—3,3%).

Минералогические примеси: турмалин, лейкоксен, ильменит, гематит, магнезит, циркон.

Химический состав, %

SiO_2	83,5—85,0	CaO MgO	4,5—4,9
Al_2O_3	5,5—3,8	K_2O	1,21—1,40
TiO_2	0,27—0,31	Na_2O	0,26—0,35
Fe_2O_3	0,18—0,22	ППП	4,56—5,12

Сумма щелочных оксидов: 1,37—1,75%.

Соотношение щелочных оксидов $K_2O:Na_2O$ 4,5÷4,7.

Обогащенный кварц-полевошпатовый продукт

Исходное сырье: азат-башские кварц-полевошпатовые пески.

Обогащаются: флотацией с последующей магнитной очисткой в поле высокой напряженности.

Характеристика жильного кварца

Месторождение	Химический состав, %							Плотность, кг/м³ 10³	Водопоглощение, %	Огнеупорность, °С
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	$CaO + MgO$	$K_2O + Na_2O$	ППП			
Из пегматитовых жил Северной Карелии	98,5—99,8	0,14—0,88	0,02—0,19	—	Следы—0,09	—	0,0—0,19	2,645—2,653	0,09—0,29	1760—1770
Из кварцевых жил Мурманской области	95,6—98,6	0,68—2,90	0,28—0,54	0,0—0,06	0,30—0,54		0,04—0,22	2,645—2,651	0,16—0,50	1710—1760
Из кварцевых жил Бартинского месторождения (Восточная Сибирь)	97,7—0,98	0,38—0,68	0,16—0,24	—	0,03—0,27	—	0,10—0,36	2,643	0,13—0,29	1730
Из Нарымкутинских кварцевых жил Иркутской области	97,95	0,84	0,15	—	0,40		0,55	—		
Из кварцевой жилы «Гигант» (Алтайский край)	95,8	1,18	1,65	0,06	0,44	0,32	0,47	2,651	0,74	1745
Из кварцевых жил Бельчаковского месторождения (УССР)	95,66—98,05	1,05—2,86	0,10—0,23	Следы—0,08	0,39—0,74	0,15—0,52		—	—	—

Продукты обогащения: полевошпатовый концентрат, кварцевый концентрат.

Химический состав, %, продуктов обогащения

	Полевошпатовый концентрат	Кварцевый концентрат
SiO_2	66,3	98,3
Al_2O_3	17,5	0,5
Fe_2O_3	0,14	0,05
TiO_2	0,09	0,09
$CaO + MgO$	0,35	0,31
K_2O	13,0	0,18
Na_2O	1,62	0,12
ППП	—	—

Выход продуктов обогащения: полевошпатовый концентрат — 9,1%, кварцевый концентрат — 63,2%.

КВАРЦ-ПОЛЕВОШПАТО-КАОЛИНОВЫЕ ПЕСКИ ЧАЛГАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Географическое расположение: Амурская область.

Запасы, тыс. т: $A + B + C_1$ — 2857.

Основной породообразующий минерал: кварц (83,8%), микроклин, плагиоклаз (14—17%).

Используются: после обогащения пригодны для производства керамических изделий.

Выход полевошпатового концентрата: ~8%.

Соотношение щелочных оксидов K_2O и Na_2O в концентрате: больше 10.

КВАРЦ-ПОЛЕВОШПАТОВЫЕ ПЕСКИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КЕРНМ-НАВОК

Географическое расположение: Бухарская область.

Химический состав, %

	Необогащенные пески	Полевошпатовый концентрат	Кварцевый концентрат
SiO_2	64,25	65,88	98,0
Al_2O_3	18,80	17,72	—
TiO_2	0,58	0,05	0,04
Fe_2O_3	0,43	0,16	0,05
CaO	0,92	0,17	0,6
MgO	0,1	0,1	0,03
K_2O	12,9	13,2	0,21
Na_2O	2,07	2,00	0,17
ППП	0,38	0,48	—

КВАРЦ-ПОЛЕВОШПАТОВЫЕ ПЕСКИ ПРОСЯНОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Географическое расположение: Днепропетровская область.

Химический состав, %

	Полевошпатовый концентрат	Пегматитовый концентрат
SiO_2	64,03	80,14
Al_2O_3	18,60	9,79
TiO_2	Сл.	Сл.
Fe_2O_3	0,10	0,12
CaO	0,27	0,44
MgO	0,59	0,24
K_2O	14,1	8,0
Na_2O	1,2	0,82
ППП	0,49	0,30

Мел, доломит

В производстве тонкой керамики в качестве плавней используются карбонатные породы — мел, доломит.

Мел — осадочная порода, образовавшаяся из остатков микроорганизмов, отлагавшихся в пресноводных морях на протяжении миллионов лет. Мел представляет собой переходную разновидность от органогенных известняков к известнякам химического происхождения. Формула $CaCO_3$.

Минералогические примеси представлены кварцем, полевыми шпатами, гидрослюдами, каолинитом, гипсом, опалом и др. Нерастворимый остаток состоит из SiO_2.

Плотность, кг/м$^3 \cdot 10^3$	2,2—2,8
Влажность	30—32
Твердость по шкале Мооса	1
Показатель преломления . . .	1,56

Химический состав мела основных месторождений приведен в табл. 7.13.

Доломит — двойная углекислая соль кальция и магния. В природе встречается в виде пород разной плотности: более плотная — доломит, менее плотная — опока. Формула $CaMg(CO_3)_2$. Теоретический состав: CaO (30,41%), MgO (21,86%), CO_2 (47,73%).

Доломит характеризуется ромбоэдрическим видом симметрии. В основе кристаллической структуры лежат плоские комплексные анионы $(CO_3)^{2-}$. Катионы металлов Ca^{2+} и Mg^{2+} располагаются, чередуясь, вдоль тройной оси симметрии. Ионы обоих типов образуют ромбоэдрическую гранецентрированную решетку. N_g = 1,681—1,695; N_p = 1,500—1,513.

Минералогические примеси — кальцит, магнезит, карбонаты железа и марганца, кварц и др. Плотность 2,8—2,9$\cdot 10^3$ кг/м^3. Твердость 3,5—4,0.

Природный обогащенный мел по физико-химическому составу должен соответствовать нормам, указанным ниже.

Нормы физико-химического состава природного обогащенного мела

Белизна, %, не менее	90
Содержание углекислого кальция и углекислого магния в пересчете на углекислый кальций, %, не менее	98,5
Содержание веществ, нерастворимых в соляной кислоте, %, не более	0,8
Содержание полуторных оксидов железа и алюминия, %, не более	0,8
Содержание песка, %, не более	0,015
» свободной щелочи в пересчете на оксид кальция, %, не более . .	0,01
Содержание марганца, %, не более	0,01
» меди, %, не более	0,001
» оксида железа, %, не более . .	0,3
» водорастворимых веществ, %, не более	0,10
Содержание ионов Cl^{1-} и SO_4^{2-} в водной вытяжке	Отсутствуют
Содержание влаги, %, не более	0,15
» механической примеси, %, после просева на сите:	
№ 014	Отсутствуют
№ 0056	0,02
№ 0045	0,05

Таблица 7.13

Химический состав, %, мела основных месторождений

Месторождение и географическое расположение	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO
Кричевское (Белоруссия)	11,98	1,64	0,41	46,84	0,20
Копанищенское, Воронежская область	0,20	—	0,08	55,42	—
Щебекинское, Курская область	0,39—1,02	0,24—0,37	0,08—1,0	55,6—54,9	0,11—0,16
Кинжалы, Актюбинская область	4,46	0,38	0,42	52,5	0,54
Кушниковское, Куйбышевская область	1,42	0,62	0,08	54,45	0,44
Белгородское, Белгородская область	1,64—11,34	0,60—1,16	0,07—0,17	47,4—54,4	0,12—0,47

Месторождение и географическое расположение	ППП	CO_2	H_2O	SO_3
Кричевское (Белоруссия)	—	36,45	1,5	—
Копанищенское, Воронежская область	—	43,61	0,39	Сл.
Щебекинское, Курская область	—	43,31—43,91	0,05—0,11	0,0—0,05
Кинжалы, Актюбинская область	42,19	—	—	—
Кушниковское, Куйбышевская область	43,31	—	—	—
Белгородское, Белгородская область	42,3	—	—	—

Доломиты поставляются в соответствии со следующими техническими требованиями (табл. 7.14).

Химический состав доломита основных месторождений приведен в табл. 7.15.

Таблица 7.14

Технические требования, предъявляемые к доломиту

Показатель	Класс I	Класс II	Доломит для заправки и подсыпки порогов мартеновских печей
Содержание MgO, %, не менее	19,0	17,0	12,0
» SiO_2, %, не более	3,0	5,0	6,0
» полуторных оксидов $Al_2O_3 + Fe_2O_3 + Mn_3O_4$, %, не более	3,0	4,0	5,0

Таблица 7.15

Химический состав, %, доломита основных месторождений

Месторождение и географическое расположение	SiO_4	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	ППП
Щелковское, Московская область	0,70—1,93	0,05—0,89	—	30,64	19,54—21,04	46,16—47,57
Билимбаевское (Урал)	0,48	0,10	0,33	30,3	20,40	47,22
Боснийское (Кавказ)	0,64—0,74	Сл.	Сл.—0,20	31,0—31,6	20,5—21,5	45,50—47,04
Ковровское	1,79—3,11	0,44—0,63	0,27—0,33	30,7—31,1	19,6—20,1	45,5—46,1

Волластонит

Минерал с цепочечным строением. Кольцевой радикал Si_3O_9 с периодом по оси $b = 7{,}3 \cdot 10^{-8}$ см. Структура кристаллов таблитчатая (рис. 7.3). Формула $\beta\ CaO_3Si_3O_9$. Теоретический состав: CaO (48,25%) и SiO_2 (51,75%).

Плотность, кг/м³·10³:	
α-волластонита	3,09
β-волластонита	2,87
Температура перехода β-формы в α-форму, °С	1125±10
» плавления, °С	1540
Коэффициент линейного расширения:	
β-волластонита	$6{,}5 \cdot 10^{-6}$
α-волластонита	$11{,}8 \cdot 10^{-6}$

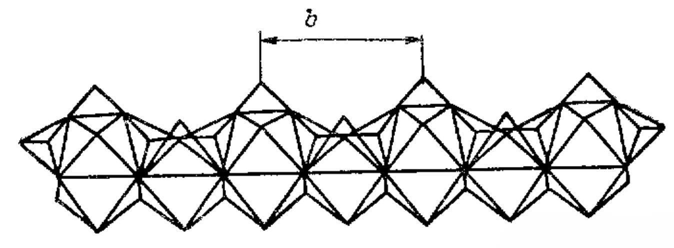


Рис. 7.3. Схема структуры волластонита

Характеристика волластонита основных месторождений приведена в табл. 7.16.

Таблица 7.16

Характеристика волластонита основных месторождений

Месторождение и географическое расположение	Химический состав, %							Запасы, тыс. т
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	$K_2O + Na_2O$	ППП	
Батыстауское, Карагандинская область	51,7	2,25	0,42	41,04	1,5	1,13	0,28	~100
Кайташское, Самаркандская область (УзССР)	38,04	5,78	2,48	40,68	1,30	0,21	—	C_2—1500

Тальк

Тальк представляет собой гидросиликат магния со структурой, аналогичной структуре монтмориллонита (рис. 7.4) с той лишь разницей, что в тальке октаэдрические положения заполняются Mg^{2+}. Два активных гексагональных слоя образуют плоские пакеты с помощью слоев $Mg(OH)_2$. Эти пакеты обладают очень прочной внутренней связью, почти полностью скомпенсированной. Пакеты связаны между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми силами и легко расщепляются на пластины.

В природе встречаются горные породы, содержащие не менее 70% талька, — собственно тальк и тальковые камни (35—70% талька), среди которых различают талько-магнезитовый, талько-хлоритовый и талько-доломитовый камни. Могут встречаться и переходные разновидности, например талько-хлорит-доломитовые и др.

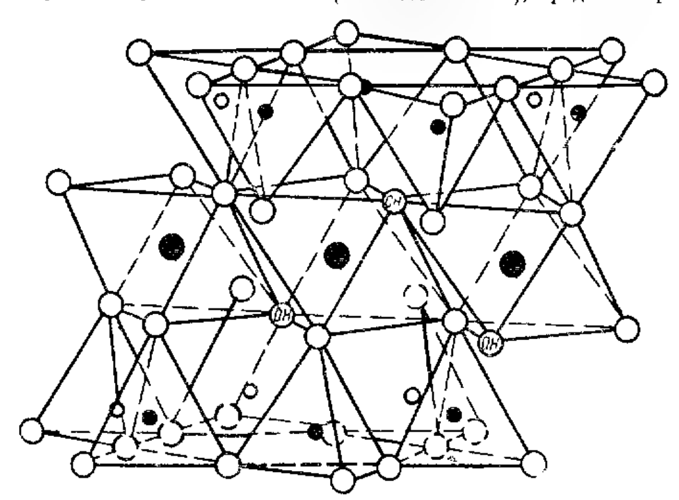


Рис. 7.4. Схема структуры талька

Ниже приведены основные свойства талька.

Основные свойства талька

Диагностический признак	Характеристика талька
Формула	$Mg_3[Si_4O_{10}][OH]_2$ или $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$
Химический состав	MgO — 31,74%; SiO_2 — 63,5%, H_2O — 4,8%
Изоморфные замещения и примеси	Mg часто изоморфно замещается FeO (до 2—5%), иногда NiO (десятые процента); часто присутствуют Al_2O_3 (до 2%), ничтожные примеси Cr_2O_3, Fe_2O_3, CaO, CO_2, Na_2O
Облик кристаллов	Чешуйчатый, таблитчатый, гексагонального и ромбического облика. Если замещает асбест, актинолит и тремолит, облик кристаллов волокнистый
Спайность	Совершенная по (001)
Излом	Неровный

Цвет	Яблочно-бело-зеленый, иногда белый с желтоватым или зеленоватым оттенком
Показатели преломления	$N_g = 1,575 \div 1,590$ $N_p = 1,538 \div 1,545$
Погасание	Прямое
Твердость по шкале Мооса	1, чертится ногтем; пластинки очень гибки. После нагревания твердость достигает 6
Смачиваемость водой	Плохая
Плотность, кг/м³	$(2,7-2,8)\,10^3$
Плотность после обжига при температуре 1400° С, кг/м³	$2,25 \cdot 10^3$
Электропроводность	Плохая
Теплопроводность	»
Огнеупорность, °С	Высокая (около 1500)
Теплоемкость, Дж/кг	$0,5 \cdot 10^3$
Температура дегидратации,* °С	800—1000
» плавления, °С	1530
Кислотостойкость	Высокая. Целиком разлагается только во фтористоводородной кислоте
Щелочестойкость	Высокая
Реакция с раствором $Co(NO_3)_2$	При нагревании краснеет

* По данным А. И. Августиника и В. С. Вигдергауза, изучавших свойства онотского талька, дегидратация происходит в три периода при температуре: 120—200, 350—500 и 600—1050° С.

Таблица 7.17

Технические условия на тальк молотый Онотского месторождения

Показатель	Сорт I	Сорт II
Белизна, %, не менее	90	70
Прокаленный, нерастворимый в соляной кислоте остаток, %, не менее	90	87
Оксиды железа, растворимые в соляной кислоте, в пересчете на Fe_2O_3, %, не более	0,5	1,0
Магнитное притяжение, Н, не более	5	1
Железо, извлекаемое магнитом, %, не более	0,04	0,08
ППП, %, не более	6,0	8,0
Содержание мышьяка, %, не более	0,0014	Не нормируется
Тонина помола (остаток на сите № 0090), %, не более	2,0	2,0

Основными месторождениями талька в СССР являются Шабровское, Онотское и Сыростанское.

К тальку, используемому в производстве тонкой керамики, предъявляются высокие требования. Тальк молотый Онотского месторождения должен отвечать следующим техническим условиям (табл. 7.17).

ТАЛЬК ШАБРОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Географическое расположение: Свердловская область.

Запасы, тыс. т: $A + B + C_1 = 87\,344$, $C_2 = 52\,492$.

Эксплуатируется: Шабровским тальковым комбинатом.

Используется: для производства огнеупорных материалов и облицовочных плиток.

Основной породообразующий минерал: тальк (43—48%), карбонат магния (40—47%).

Минералогические примеси: серпентин, хлорит, гидрооксиды железа.

Химический состав, %

SiO_2	[illegible]	CaO	Сл. — 0,90
Al_2O_3	Сл. — [illegible]	MgO	31,95—32,60
Fe_2O_3	2,81—8,20	ППП	6,25—26,40

Кажущаяся плотность [illegible]

Огнеупорность 1530° С.

ТАЛЬК ОНОТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Географическое расположение: Иркутская область.

Запасы, тыс. т: $A + B + C_1$ 3918, C_2 — [illegible]97.

Эксплуатируется: Онотским тальковым комбинатом.

Основной породообразующий минерал: тальк.

Минералогические примеси: диоксид, кварц.

Цвет сырого продукта: серый, белый.

Химический состав, %

SiO_2	60,22—62,[illegible]	CaO	Сл. —0,50
Al_2O_3	0,10—1,03	MgO	31,02—32,94
Fe_2O_3	0,[illegible]—1,09	ППП	4,95 — 5,90

ТАЛЬКОМАГНЕЗИТ СЫРОСТАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Географическое расположение: Миасский район Челябинской области.

Запасы, тыс. т: $B + C_1$ 25,300, C_2 — 15 100.

Эксплуатируется: Миасским тальковым комбинатом.

Используется в химической промышленности.

Основной породообразующий минерал: тальк (49,2—53,6%), магнезит (35,8—40,6%).

Минералогические примеси: кальцит, хлорит, карбонат, магнетит, хромит, гидроокиды железа.

Химический состав, %

	Сырой продукт	Обогащенный тальковый концентрат
SiO_2	[illegible]5,3—38,0	
Al_2O_3	0,43—2,14	—
Fe_2O_3	7,3—8,[illegible]	2,10—3,23
CaO	0,1[illegible]—[illegible]	0,08—0,05
MgO	2,85—2[illegible]	31,75—30,96
ППП	[illegible]5,3—5[illegible]	5,52—5,83

Цвет сырого продукта: серый, зеленоватый.

Кроме основных, для тонкокерамической промышленности могут представлять интерес и другие месторождения талька, характеристика которого приведена в табл. 7.18.

Характеристика талька

Месторождение и географическое расположение	Химический состав, %						Запасы, тыс. т
	SiO_2	$Al_2O_3+TiO_2$	Fe_2O_3+FeO	CaO	MgO	ППП	
Веселянское (Украина)	30,7	0,6	10,5	1,3	31,5	25,4	A + B + C_1 — 4863
Кирилтейское, Красноярский край	63,1 55,4	0,97 0,36	0,58- 0,05	0,27 3,53	30,6–33,2	5,0 9,3	A + B + C_1 2733; C_2 4880
	Белый						
Алгуйское, Кемеровская область	63,1–72,98	0,10–2,10	0,05 0,30	0,42 2,50	22,76 33 2	3,43 6,50	B + C_1 — 48–50, C_2 6500
	Желтоватый						
	73,33	0,08	0,11	0,56	21,34	3,40	-
	Желтовато-серый						
	76,18	0,20	0,29	0,56	19,34	3,24	
Чоргинская группа месторождений, Южно Осетинская автономная область (Грузия)	52,20	1,33	5,06	1,33	29,3	—	A + B + C_1 - 2287, C_2 — 245

Пирофиллит

Пирофиллит представляет собой природный алюмосиликат со структурой, аналогичной структуре монтмориллонита, с той разницей, что в пирофиллите октаэдрические положения заполняются Al^{3+}. Два активных гексагональных слоя образуют плоские пакеты с помощью слоев Al (OH)$_3$. Эти пакеты, как и у талька, обладают очень прочной внутренней связью, почти полностью скомпенсированной. Пакеты связаны между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми силами и легко расщепляются на пластины.

В природе почти не встречаются мономинеральные породы. Обычно пирофиллиту сопутствуют полевые шпаты, каолинит, хлоритоид, диаспор, пирит, рутил, тальк, дистен, карбонаты. Минералогические разновидности — псевдопирофиллит (до 9% MgO) и агальматолит.

Основные свойства пирофиллита приведены ниже.

Основные свойства пирофиллита

Диагностический признак	Характеристика пирофиллита
Формула	$Al_2 [Si_4O_{10}] [OH]_2$ или $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$
Химический состав	Al_2O_3 — 28,3%, SiO_2 — 66,7%; H_2O — 5,0%
Изоморфные замещения и примеси	Al_2O_3 изоморфно замещается MgO (до 9%) и FeO (до 5%); в небольших количествах примеси Fe_2O_3, CaO, TiO_2, Na_2O, K_2O
Облик кристаллов	Пластинчатый, таблитчатый, однако кристаллов, пригодных для кристаллографического измерения, не встречается
Спайность	Совершенная (001)
Излом	Неровный
Цвет	Белый с желтоватым или зеленоватым оттенком
Показатели преломления	$N_g = 1600$; N_m — 1,588; N_p — 1,552
Погасание	Прямое
Твердость по шкале Мооса	1, пластинки очень гибки
Смачиваемость водой	Плохая
Плотность, кг/м^3	(2,66 2,9) 10^3
Электропроводность	Плохая
Теплопроводность	»
Огнеупорность	Высокая
Температура, °С:	
дегидратация	730 – 900
разрушения кристаллической решетки	1150
плавления	-
Кислотостойкость	В серной кислоте разлагается при сильном нагревании, с соляной и азотной кислотами не реагирует
Щелочестойкость	Высокая
Реакция с раствором CO $(NO_3)_2$	При нагревании синеет

ПИРОФИЛЛИТ СУРАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Географическое расположение: Ленинский район Карагандинской области.
Запасы: $B + C_1$ = 2200 тыс. т.
Используется пригоден для производства тонкой керамики, кислотоупорных материалов, фаянса.
Основной породообразующий минерал: пирофиллит.
Минералогические примеси: кварц (1,12–10,9%).

Химический состав, %

SiO_2	37,65–77,91	Na_2O	0,10–2,10
Al_2O_3	11,30–39,40	K_2O	0,12–4,30
Fe_2O_3	Сл. – 10,8	TiO_2	0,87–1,08
FeO	0,02–0,07	P_2O_5	0,03–0,60
MgO	Сл. – 0,97	H_2O	0,12–1,12
		ППП	4,12–9,28

Цвет в сыром состоянии белый, желтоватый.
Плотность: $2,78 \cdot 10^3$ кг/м³.
Белизна: 83%.
Огнеупорность: 1640–1780° С.

ПИРОФИЛЛИТ ОВРУЧСКОГО (НАГОРЯНСКОГО) МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Географическое расположение. Житомирская область.
Запасы: $A + B + C_1$ = 1690 тыс. т.
Используется: для производства газовых горелок.
Эксплуатируется: Овручским райпромкомбинатом.
Основной породообразующий минерал: пирофиллит.
Минералогические примеси: кварц.

Химический состав, %

SiO_2	53,53–65,77	CaO	0,10–0,23
Al_2O_3	26,61–37,19	MgO	0,1–0,13
Fe_2O_3	0,49–1,39	$K_2O + Na_2O$	0,35–0,46
		ППП	5,12–7,32

Цвет. розовый, сиреневый.
Плотность: $2,72 \cdot 10^3$ кг/м³.
Огнеупорность: 1610–1780° С.
Усадка: воздушная — 1,9–3,2%, при температуре 1200° С – 2,9–6,5%, при температуре 1400° С — 2,7–5,8%.
Водопоглощение при температуре 1200° С: 15,0–24,5%.

ПИРОФИЛЛИТ КЫРВАКАРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Географическое расположение: г. Дашкесан (АзССР).
Запасы, тыс. т: B – 1300 [I сорт – 4700 (I – II сорта)], C_1 – 1700.
Используется: пригоден в качестве керамического сырья.
Основной породообразующий минерал. пирофиллит.

Химический состав, %

SiO_2	56–66	CaO	0,25–1,0
Al_2O_3	21,4–30,8	MgO	0,05–0,20
Fe_2O_3	0,6–6,0	$Na_2O + K_2O$	1,12–1,05
		ППП	4,5–8,5

Таблица 7.19

Характеристика пирофиллита различных месторождений

Месторождение и географическое расположение	Химический состав, %: SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	$K_2O + Na_2O$	ППП	Запасы, тыс. т
[illegible] месторождение пирофиллитовых сланцев (Урал)	74,5	14,4	0,04–8,2		—		[illegible]	[illegible] 31,3
[illegible] месторождение пирофиллита, Сулия Дарьи [illegible]	53,2–58,2	32,3–[illegible]	0,13–0,18	0,10	[illegible]0–0,15	0,05–[illegible]	[illegible],4–10,2	

Огнеупорность: 1520–1690° С; 1690–1790° С.

Кроме основных, для тонкокерамической промышленности могут представлять интерес и другие месторождения пирофиллита, характеристика которых приведена в табл. 7.19.

Нефелин (нефелиновые сиениты)

Нефелин — минерал, кристаллы которого кристаллизуются в гексагональной сингонии. Алюмосиликат типа $R(AlSiO_4)$, где R – Na, K. Минерал не точно соответствует формуле из-за некоторого избытка SiO_2. Избыточный SiO_2 замещает некоторое количество Na^+ и Al^{3+} ионом кремния по схеме $Na^+Al^{3+} - Si^{4+}$. В примесях встречается K_2O, CaO и другие окислы. Плотность $2,6 \cdot 10^3$ кг/м³, N_g = 1,532–1,547; N_p = 1,529–1,542.

Характеристика нефелиновых сиенитов основных месторождений СССР приведена в табл. 7.20.

Вулканические породы

Применяются в керамической промышленности в качестве щелочесодержащего сырья. Являются продуктом вулканических извержений. Образуются при быстром остывании лавы из масс, богатых кремнеземом.

Химический состав остывших пород зависит от состава лавы и соответствует смеси полевого шпата и кварца.

В зависимости от содержания щелочей различают умеренно богатые, богатые и пересыщенные породы.

По количеству содержащейся воды и строению пород различают три вида вулканических стекол: обсидиан, перлит и пехштейн. В производстве тонкой керамики применяются преимущественно перлиты и липариты.

Структура перлита обусловлена видом и происхождением кристаллических вкраплений. Присутствие кристаллов полевого шпата и кварца обусловливает порфировую структуру. Кристаллы минералов, возникших при рекристаллизации стекла, предопределяют сферолитовую или микрофельзитовую структуру.

Перлиты в большинстве случаев имеют ярко выраженную флюидальную, флюидально-перлитовую или перлитовую структуру.

Таблица 7.20

Характеристика нефелитовых сиенитов

Месторождение и географическое расположение	Химический и минералогический состав, %													Запасы, тыс. т
	SiO_2	Al_2O_3	F_2O_3	FeO	CaO	MgO	MnO	K_2O	Na_2O	TiO_2	SO_3	P_2O_5	ППП	
Вакис-Джаварское (Грузия)	57,6	20,8	—	4,7	3,16	1,16	0,1	5,0	4,6		—		2,48	~10 000—60 000
Ак-Сайское (Таджикистан)	53,53 58,29	29,80 23,92	0,47—2,91	1,39 4,09	0,01 3,10	—	0,13 1,74	4,32 8,23	2,93 8,32	—	—	—	—	C_2 261 111 C_1 — 41 333
Туринское (Таджикистан)	52,75	22,61	2,2	3,84	2,69	0,3	0,43	7,13	5,78	0,58	0,4	0,12	—	C_2 164 862
Тутекское (Таджикистан)	53,12	21,7	1,47	3,81	2,75	0,86	0,11	0,03	7,90	0,29	13	0,05	1,7	12 000 000
Кия-Шалтырское (Кемеровская область)	40,5	20,5—23,7	3,4 6,4	—	4,3 5,2	0,8 0,15		1,9—4,2	7,1 8,9	0,35				$A+B+C_1$ 270, C_2 — 149 C_2 — 406
Андрюшкина речка (Красноярский край)	42,7 47,1	20,5—23,7	3,4—6,4		4,3 5,2	0,8 1,5		1,9 1,2	7,1 8,9	0,5				
Горячегорское (Красноярский край)	45,0	22,0	10,0	—	8,33	1,1		4,67	7,16	0,5			4,88	C_2 — 410
Кургусульское (Кемеровская область)	50,6	22,9	7,0		4,5			4,9	7,8			—		C — 500

АНДЕЗИТ БАКУРИАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Географическое расположение: Бакуриани (ГрузССР).
Запасы: $A+B+C_1$ — 3587 тыс. т.
Эксплуатируется: трестом Грузгорнорудпром.
Используется: для производства кислотоупорных керамических изделий, глазури.
Основной породообразующий материал: андезит.

Химический состав, %

SiO_2	58,2—60,3	CaO	5,12—6,18
Al_2O_3	14,7—18,5	MgO	2,15—3,31
Fe_2O_3	7,8—9,2	K_2O+Na_2O	—
TiO_2	0,78—0,98	ППП	0,16—0,80

Температура плавления: 1280—1320° С.

ПЕРЛИТ МУХОР-ТАЛИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Географическое расположение: Бурятская АССР (40 км восточнее Улан-Удэ).
Запасы: $A+B+C_1$ — 2,7 млн. т.
Основной породообразующий минерал: перлит с флюидально-перлитовой структурой.
Показатель преломления: 1,504 ± 0,003.

Химический состав, %

SiO_2	69,80—70,50
Al_2O_3	12,22—13,72
Fe_2O_3	0,81—1,58
CaO	0,80—1,10
MgO	0,32—0,43
SO_3	0,12—0,24
K_2O+Na_2O	6,39—8,32
ППП	5,36—5,49

Плотность: (2,21—2,32) 10^3 кг/м^3.

ПЕРЛИТ АРАГАЦКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Географическое расположение: АрмССР.
Запасы: более 100 млн. т.
Эксплуатируется: Тбилисским керамическим комбинатом.
Используется: для производства керамических изделий.
Основной породообразующий минерал: перлит с флюидальной структурой.
Показатель преломления: 1,498 ± 0,008.

Химический состав, %

SiO_2	72,0—74,46	MgO	0,33—0,76
Al_2O_3	13,3—15,7	K_2O+Na_2O	5,54—7,79
CaO	0,14—1,41	SO_3	Сл. — 0,34
	0,1—1,1	ППП	0,34—0,78

Плотность: (1,730—1,982) 10^3 кг/м^3 (в куске).

ПЕРЛИТ МЕСТОРОЖДЕНИЯ БЕРЕГОВСКОЕ ХОЛМОГОРЬЕ

Географическое расположение: г. Берегово Закарпатской области.

Запасы: $A + B + C_1$ = 35,5 млн. м³.

Эксплуатируется: Береговским перлитовым заводом (карьер Пеликан).

Используется: для производства легких заполнителей, пригоден для производства стекла и глазури.

Основной породообразующий минерал: перлит, обсидиан, липарит.

Минералогические примеси: плагиоклаз, кварц, биотит.

Химический состав, %

SiO_2	71,1—72,0—74,9	CaO	2,5—2,2—2,2
Al_2O_3	15,7—15,0—13,6	MgO	0,32—0,36 Сл.
Fe_2O_3	1,99—1,40—2,31	$K_2O + Na_2O$	2,77—5,70—4,39
TiO_2	—	ППП	2,48

Плотность: (2,34—2,40) 10^3 кг/м³.

Твердость: 5,5—7,0.

Температура плавления: 1230—1280° С.

ОБСИДИАН ТАШКЕНТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Географическое расположение: Таджикистан (25 км от Ленинабада).

Запасы: $A + B + C_1$ — около 5000 тыс. т.

Эксплуатируется: Кайраккумским комбинатом ЖБК-4.

Используется: пригоден для производства легкоплавких глазурей и облицовочных плиток.

Химический состав, %

SiO_2	73,05	CaO	0,62
Al_2O_3	11,80	MgO	0,14
Fe_2O_3	1,24	$K_2O + Na_2O$	8,10
TiO_2	0,1	SO_3	0,07
		ППП	4,58

Плотность: (2,4—2,6) 10^3 кг/м³.

Цвет в сыром виде: черный, коричневый.

Цвет после нагрева: бесцветный или светло-серый при нагревании до температуры 400—500° С.

Кроме перечисленных выше основных месторождений вулканических пород, для тонкокерамического производства представляют интерес и другие месторождения. Характеристика вулканических пород этих месторождений приведена в табл. 7.21.

Таблица 7.21

Характеристика вулканических пород

Месторождение и географическое расположение	Химический состав, %									Запасы, тыс. м³
	SiO_2	Al_2O_3	F_2O_3	CaO	MgO	MnO	K_2O	Na_2O	ППП	
Воротанское (Армения)	71,16—73,80	13,01—13,65	0,75—0,80	1,02—1,55	0,14—0,86	0,28—0,46	4,62—5,71	2,14—4,21	—	C_1 — 265,4, C_2 — 633
Фонтан-Джраберское (Армения)	71,72	14,37	1,13	0,9	0,18	.	8,18	—	.	$A + B + C_1$ — 31 547
Фонтенское (Армения)	71,18—71,08	14,64—15,0	1,56—2,05	1,7—2,0	0,4—0,54	—	5,35—6,49	.	3,56—3,74	$A + B + C_1$ — 10 566
Параванское (Грузия)	70,0—70,3	12,1—14,3	1,0—3,0	1,1—2,1	Сл. — 1,7	—	—	—	—	$A + B + C_1$ = 60 200, C_2 = 242 000
Кечалдагское (Азербайджан)	72,11—74,0	1,92—2,48	—	0,38—1,14	0,12—0,33	—	—	—	2,33—4,95	~10 000

Слюды

Слюды принадлежат к щелочесодержащим силикатам, встречающимся в виде примесей почти во всех видах сырья для тонкой керамики. Присутствие слюд и гидрослюд в сырьевых материалах изменяет их технологические свойства и химический состав, требует корректирования составов керамических масс. Ниже приводится краткая характеристика основных разновидностей слюдистых минералов.

Все минеральные группы слюд кристаллизуются в моноклинной сингонии, причем формы кристаллов близки к гексагональным. Структура кристаллов слоистая. В соответствии с особенностями химического состава различают следующие подгруппы биотит (магниево-железистая слюда), мусковит (алюминиевая слюда) и лепидолит (литиевая слюда).

Б и о т и т $K(Mg, Fe)_3[Si_3AlO_{10}] [OH, F]_2$ или $K_2O \cdot 6(Mg, Fe) \cdot O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$

Химический состав, %

SiO_2	32,8—44,9	MgO	0,28—28,3
Al_2O_3	9,4—31,7	K_2O	6,18—11,4
Fe_2O_3	0,13—20,6	H_2O	0,89—4,64
FeO	0,27—27,6	F	0—4,23

В примесях встречаются TiO_2; Na_2O, W_2O_3, MgO, SrO и др.

$N_g = N_m = 1{,}60-1{,}66$; $N_p = 1{,}56-1{,}60$.

Твердость 2—3; плотность 3,02—3,12 кг/м³.

М у с к о в и т $KAl_2[AlSi_3O_{10}][OH]_2$ или $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$

Химический состав, %

K_2O	11,8	SiO_2	45,2
Al_2O_3	38,5	H_2O	4,5

$N_g = 1{,}588-1{,}615$; $N_m = 1{,}582-1{,}611$; $N_p = 1{,}552-1{,}572$.

Твердость 2—3; плотность 2,76—3,10 кг/м³.

Л е п и д о л и т $KLi_{1,5}Al_{1,5}[Si_3AlO_{10}] [F, OH]_2$

Химический состав, %

K_2O	4,82—13,85	SiO_2	46,90—60,06
LiO_2	1,23—5,90	H_2O	0,65—3,15
Al_2O_3	11,33—28,80	F	1,36—8,71

Примеси: MgO, FeO, MnO, CaO, Na_2O, Rb_2O и др.

$N_g = N_m = 1{,}55$; $N_p = 1{,}53$.

Твердость 2—3; плотность 2,8—2,9 кг/м³.

ХЛОРИТЫ

Слюдоподобные алюмосиликаты магния, железа и алюминия. Иногда в них присутствуют Ni, Fe^{3+}, Cr^{3+}.

Общая формула

$$(Mg, Fe)_{n-p} \cdot (FeAl)_{2p} \cdot Si_{4-p}O_{10}[OH]_{2n-2} \cdot H_2O,$$

где $n = 5$.

Химический состав, %

MgO	17,4—35,9	Al_2O_3	13,8—21,3
FeO	0,7—17,4	SiO_2	29,8—33,7
Fe_2O_3	0—5,7	H_2O	11,5—14,6

Твердость 2—2,5; плотность 2,61—2,78 кг/м³.

ГИДРОСЛЮДЫ

С л ю д о - или х л о р и т о п о д о б н ы е м и н е р а л ы. Отличаются тем, что в их состав входит незначительное количество связующих катионов, но зато в большом количестве присутствуют связанные молекулы H_2O, легко удаляемые при нагревании.

Г и д р о м у с к о в и т $K_{<1}Al_2[(Si, Al)_4O_{10}] [OH]_2 \cdot nH_2O$

Химический состав, %

SiO_2	50—55	K_2O	2—6
Al_2O_3	25—33	H_2O	8—9

В е р м и к у л и т $(Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+})_3 [(Si, Al)_4O_{10}] [OH]_2 \cdot 4H_2O$

Химический состав, %

SiO_2	37—42	K_2O	0—5
Al_2O_3	10—13	H_2O	8—18
Fe_2O_3	5—17	Ni	0—11 (в некоторых разновидностях)

$N_g = N_m = 1{,}54-1{,}58$; $N_p = 1{,}52-1{,}56$.

Твердость 1—1,5; плотность 2,4—2,7 кг/м³.

Г л а у к о н и т $K_{<1}(Fe^{2+} \cdot Fe^{3+}, Al, Mg)_{2-3}[Si_3(Si, Al)O_{10}] [OH]_2 \cdot nH_2O$

Химический состав, %

SiO_2	47,6—52,9	MgO	2,4—4,5
Al_2O_3	5,5—22,6	K_2O	4,0—9,5
Fe_2O_3	6,1—2,8	Na_2O	0—3,0
FeO	0,8—8,6	H_2O	4,9—13,5

Твердость 2—3; плотность 2,2—2,8 кг/м³.

УКАЗАТЕЛЬ ЛИТЕРАТУРЫ

Августиник А. И. Керамика. Л., Стройиздат, 1975. 592 с.

Борнеман-Старынкевич И. Д. Руководство по расчету формул минералов. М., «Наука», 1964. 223 с.

Гальперина М. К., Павлов В. Ф. Глины для производства керамических изделий. М., ЦНИИТЭстпром, 1971. 69 с.

Грим Р. Е. Минералогия и практическое использование глин. М., «Мир», 1967. 510 с.

Каолины. Под ред. В. П. Петрова. М., «Наука», 1974. 190 с.

Козырев В. В. Сырьевые ресурсы талька, волластонита и пирофиллита для керамической промышленности. М., ЦНИИТЭстпром, 1973. 110 с.

Комская М. С., Мороз И. И., Школьник А. Я. Использование глинистого сырья Закарпатья в производстве керамики. Киев, УкрНИИНТИ, 1968. 39 с.

Кондрашов Ф. В., Мишулович Л. Я., Павлов В. Ф. Производство керамических плиток для полов. М., Стройиздат, 1971. 179 с.

Куковский Е. Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых материалов. Киев, «Наукова думка», 1966. 128 с.

Куковский Е. Г. Превращение слоистых силикатов. Киев, «Наукова думка», 1973. 101 с.

Куколев Г. В. Химия кремния и физическая химия силикатов. М., «Высшая школа», 1966. 459 с.

Масленникова Г. Н. и др. Технология электрокерамики. М., «Энергия», 1974. 220 с.

Ничипоренко С. П. Физико-химическая механика дисперсных структур в технологии строительной механики. Киев, «Наукова думка», 1968. 73 с.

Мельников И. И. Состояние и перспективы развития сырьевой базы каолина в СССР. М., ЦНИИТЭстпром, 1969. 71 с.

Месторождения каолинов СССР. Под ред. В. П. Петрова. М., «Недра», 1974. 246 с.

Ребиндер П. А. Физико-химическая механика — новая область науки. М., «Знание», 1958. 57 с.

Справочник по производству гипса и гипсовых изделий. М., Стройиздат, 1963. 456 с.

Справочник по производству строительной керамики. Т. I. Под ред. Д. Н. Полубояринова, В. Л. Балкевича. М., «Легкая индустрия», 1961. 464 с.

Сырьевая база бентонитов СССР и их использование в народном хозяйстве. Под ред. В. П. Петрова, М., «Недра», 1972. 287 с.

РАЗДЕЛ III

ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ И ДОБАВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Глава 8

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС, ШЛИКЕРОВ, ГЛАЗУРЕЙ, КРАСОК

Поверхностно-активные добавки, стабилизаторы

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) широко применяют в керамической промышленности для ускорения фильтрации, промывания и осаждения материалов путем их коагуляции, ускорения сухого и мокрого помола материалов, регулирования роста кристаллов в производстве красок.

ПАВ способствуют модифицированию поверхности для перевода красок из водной среды в масляную, облегчают удаление воды при сушке полуфабриката, улучшают смачивание поверхности материалов, ускоряют помол, стабилизируют свойства шликера и др.

К ПАВ относятся метил- и карбоксиметилцеллюлоза (тилоза или КМЦ) $[C_6H_7O_2(OH)_3 - x(OCH_2COONa)_x]_n$, сополимеры винилацетата с малеиновым ангидридом, полиакриламиды, полиаммониевые соли стеаратов и др. Эти вещества обладают сильной стабилизирующей способностью, широко применяются в керамической промышленности.

Природное высокомолекулярное вещество а г а р - а г а р — продукт, выделяемый из некоторых видов морских водорослей. В нем содержится до 85 90% углеводов, главным образом полисахаридов (пентазанов, гексозанов, галактанов). В силикатной промышленности эти вещества в основном используют как клеящие добавки и для увеличения механической прочности необожженного полуфабриката.

Поверхностную активность вещества определяют по уравнению:

$$C_v = RT\frac{\Gamma}{C},$$

где C — концентрация растворенного вещества;
Γ — адсорбция (избыточная концентрация растворенного вещества в поверхностном слое);
R — газовая постоянная;
T — температура.

При концентрации ПАВ в адсорбционном слое в десятки тысяч раз большей концентрации их в растворе для проявления поверхностной активности достаточно иметь в растворе ничтожно малые концентрации ПАВ (сотые доли миллимоля на литр).

При достижении критической концентрации ПАВ в растворе, при которой молекулы и ионы образуют мицеллы - ассоциаты, активность ПАВ падает. ПАВ в неводных средах на ионы не диссоциируют. Поверхностная активность ПАВ в углеводородных средах слабая, а адсорбция их на твердой поверхности проходит активно.

Замена 10% уайт-спирита бутанолом в растворах алкидных смол улучшает их смачивающую способность. Критическая концентрация мицеллообразования алкидных смол равна 0,3—2 г смолы на 100 мл раствора. Очищенные жидкие предельные углеводороды характеризуются поверхностным натяжением на границе с водой близким к $52 \cdot 10^{-3}$ Н м.

Качество ПАВ оценивается полярностью. За меру полярности, например растительных масел, быстросохнущих олиф, продуктов нефтепереработки (растворителей, смазочных масел), принимают понижение поверхностного натяжения $\Delta\sigma = 52 - \sigma$, где σ — поверхностное натяжение на границе раствора вещества в неполярном очищенном медицинском вазелиновом масле с дистиллированной водой. При этом $\Delta\sigma$ от нуля для неполярных углеводородов возрастает до 50×10^{-3} Н м для полярных масел и олиф, лаков.

Полярность масел и олиф оценивается олеиновым числом или олеиновой единицей, которая выражает концентрацию олеиновой кислоты, ммоль л, в неполярном вазелиновом масле. Неполярное вазелиновое масло на границе с водой так же понижает поверхностное натяжение, как и пленкообразующее вещество.

ПАВ разделяют на смачиватели, диспергаторы, стабилизаторы и моющие вещества.

С м а ч и в а т е л и — это растворимые низкомолекулярные вещества, не образующие коллоидных структур ни в растворах, ни в адсорбционных слоях. Типичными смачивателями являются спирты. В керамической промышленности они применяются при помоле красок и др.

Д и с п е р г а т о р ы — высокоактивные вещества, не образующие структур ни в растворе, ни в адсорбционных слоях. Диспергаторы адсорбируются, понижая свободную поверхностную энергию жидкости или твердого вещества, мигрируют в микротрещины и действуют расклинивающе, облегчая процесс диспергирования. К диспергаторам относятся карбоновые кислоты, водорастворимые мыла, органические основания и их соли, алкидные смолы молекулярной массой 300—1000. Используются для ускорения помола материалов.

С т а б и л и з а т о р ы — вещества, образующие сетчатые гелеобразные структуры в растворе и в адсорбционном слое. Они являются структурно механическим барьером в виде гелеобразной защитной оболочки вокруг твердых частиц. При этом частицы распределяются равномерно в окружающей среде, коагуляция отсутствует. Стабилизаторами суспензий, эмульсий и пен являются высокомолекулярные соединения, например КМЦ. Стабилизаторы не являются диспергаторами, так как образованные большими молекулами структуры не могут проникать в микротрещины твердых частиц. Поверхностная активность стабилизаторов незначительна. Применяются для стабилизации свойств керамических шликеров, красок и др.

М о ю щ и е с р е д с т в а обладают смачивающим, стабилизирующим и диспергирующим действиями. Используются для изготовления легковесных огнеупорных материалов на основе образуемых пен и др.

Лецитин (природного происхождения), представляющий собой эфир глицеридов жирных кислот и фосфатидов, является прекрасным смачивателем и стабилизатором. Применяется в производстве красок в количестве 0,5 2%. В маслах растительного происхождения присутствуют неионогенные триглицериды, анионогенные ди- и моноглицериды, свободные жирные кислоты, а также 0,05 0,07% примесей фосфатидов (лецитин) в маслах холодного прессования и 0,5—1,0% в маслах, полученных экстракцией.

Моноглицериды активнее диглицеридов. Наибольшей активностью обладают 2-моноглицериды, так как первичные гидроксильные группы глицерина больше понижают межфазовые натяжения, чем вторичные. Поверхностное натяжение масел на границе раздела масло воздух характеризуется линейной зависимостью от температуры:

для подсолнечного масла σ_t = 34,5 0,062;
» льняного » σ_t 34,3—0,057;
» хлопкового » σ_t = 35,5—0,080.

Поверхностное натяжение некоторых ПАВ в зависимости от среды на границе раздела фаз приведено в табл. 8.1, изменение свойств льняного масла при термической полимеризации в табл. 8.2.

Активность свободных жирных кислот, моно- и диглицеридов зависит от их концентрации в растворе и от полярности среды. Олеиновая кислота снижает поверхностное натяжение вазелинового масла, смеси вазелинового масла с толуолом — значительно меньше и натуральной олифы — незначительно, а при повышенных концентрациях поверхностное натяжение даже повышается. Поэтому добавка жирных кислот и других анионоактивных ПАВ к алкидным смолам нецелесообразна.

Поликонденсационные лаковые смолы содержат концевые карбоксильные, гидроксильные, эпоксидные и другие полярные группы, разделенные неполярными цепями часто большими и разветвленными. Поверхностная активность их проявляется лучше в менее полярных растворителях, чем в полярных. Наличие различных функциональных групп обусловливает высокие адсорбционные свойства смол. Полярные и сложноэфирные группы, двойные связи больших неполярных цепей способствуют образованию сложных ассоциатов и сетчатых структур, характерных для стабилизаторов.

Таблица 8.1

Поверхностное натяжение, Н м·10⁻³, ПАВ при температуре 20 °С

ПАВ	На границе с воздухом	На границе с водой
Раствор кислоты:		
олеиновой . . .	32,5	15,59
рицинолевой . .	35,81	14,25
Этиловые эфиры кислот льняного масла	30,5	—

Таблица 8.2

Изменение свойств льняного масла при термической полимеризации

Продолжительность термообработки, ч	Кислотное число	Вязкость при температуре 25 °С, Па·с	Поверхностное натяжение на границе с водой, Н/м·10⁻³
Сырое масло	3,7	0,036	8,3
9	9,05	1,05	13,5
11	10,8	2,60	13,9
15	13,1	18,60	21,3

Полидисперсность синтетических лаковых смол придает им различные поверхностно-активные свойства.

При последовательной экстракции глифталевой олифы метиловым, этиловым, пропиловым, бутиловым и октиловым спиртами выделяются фракции различной молекулярной массы, полярности и поверхностной активности. Фракции молекулярной массой менее 1000 и с высокими кислотными и гидроксильными числами в неполярном растворителе (ксилоле) неактивны и в ряде случаев даже нерастворимы. В сильно полярном растворителе (циклогексаноне) эти же фракции проявляют высокую поверхностную активность и хорошо адсорбируются. Фракции молекулярной массой более 3000 имеют низкие кислотные числа, пониженные в сравнении со смолой гидроксильные числа и высокую жирность [1%-ные растворы фракции в циклогексаноне снижают поверхностное натяжение раствора (с 35 до 26,5) 10^{-3} Н/м, а в ксилоле (с 28,6 до 25,7) 10^{-3} Н/м]. Лучшим диспергатором и адсорбентом является этиловая фракция молекулярной массой 1000—1800 при содержании ее в циклогексаноне 4%. Фракции молекулярной массой более 3000 образуют наиболее стабильные дисперсии.

В пентафталевых смолах, модифицированных растительными маслами, с увеличением жирности диспергирующая (пептизирующая) способность снижается, а стабилизирующее действие повышается.

По поверхностной активности лаковые смолы располагаются в следующий ряд: алкидные > полиэфирные > эпоксидные > фенолформальдегидные > > мочевиноформальдегидные. Комбинированные лаки, например алкиднокарбоамидные, обладают лучшей диспергирующей способностью, чем алкидные и мочевиноальдегидные смолы.

Полимеризованные лаковые смолы с регулярным чередованием полярных групп и небольших неполярных участков в цепи обладают слабой или вовсе не обладают поверхностной активностью. К ним относятся акриловые смолы, поливинилацетаты, поливиниловый спирт, эфиры целлюлозы, хлорвиниловые смолы, некоторые каучуки.

Блоксополимеры характеризуются высокой поверхностной активностью. Полихлорвиниловые смолы активнее поливинилхлоридных. В растворах полимеризованных смол краски диспергируют плохо. Поэтому пигменты диспергируют в высокоактивных алкидных смолах.

Примером ПАВ также являются производные галловой кислоты в экстрактах коры дуба, валонеи, квебрахо, кальциевые соли лигносульфоновых кислот в отходах целлюлозной промышленности, сульфитно-спиртовая барда, щелочные вытяжки из ржаной и овсяной соломы, из бурого угля или торфа. Эти ПАВ способны не только стабилизировать шликер, задерживать осаждение твердой фазы, но и увеличивать прочность высушенного необожженного изделия, уменьшать размокаемость, ускорять помол и т. д. Добавка 0,5 2% сульфитно-спиртовой барды к керамической массе позволяет сократить длительность ее помола на 10—20%.

Препараты метилцеллюлозы (МЦ) и карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) являются средствами для суспензирования, пластификации и стабилизации шликера. Натриевую соль КМЦ получают по реакции щелочной целлюлозы с натриевой солью монохлоруксусной кислоты

$$(C_6H_7O_2)(OH)_2ONa - ClCH_2COONa = (C_6H_9O_4)OCH\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow ONa\end{matrix}$$

0,3 0,5% КМЦ увеличивают механическую прочность необожженного полуфабриката.

Кремнийорганические соединения

Кремнийорганические соединения, как и многие органические пластификаторы, сообщают пластические свойства керамическим массам, улучшают их в процессе сушки и термической обработки. При введении кремнийорганических соединений в непластичные порошки последние приобретают способность формоваться. Прочность необожженного полуфабриката достигается термической обработкой, в процессе которой кремнийорганические пластификаторы подвергаются дальнейшей полимеризации и образуют полимер типа SiO_2, состоящий из кремнийкислородных тетраэдров.

В керамической промышленности используются эмульсии жидкого силикона, пеноподавляющие препараты и силиконовая резина.

Пеноподавляющие препараты применяют как добавки, облегчающие вынимание изделий из форм, или как отверждающие добавки, например поливинилацетат.

Силиконовая резина служит для изготовления деталей форм и моделей. Добавка 1 2% препарата «Vinapas Dispersion A-50», в котором содержится 0,1—0,2% силиконовой пеноподавляющей эмульсии SRE, значительно повышает механическую прочность фарфоровых изделий в сухом состоянии. Для увеличения прочности гипсовых форм этот препарат смешивают с водой в соотношении 1000 : 1 и 1—2% смеси добавляют к гипсу. В результате срок службы форм увеличивается от 50—100 до 100—200 оборотов; адсорбционная способность поверхности форм не ухудшается. Добавление к гипсу 0,1—0,2% пеноподавляющей эмульсии SRE и 0,2% освобождающей эмульсии E115 позволяет легко освобождать отливки от гипсовых форм. Образующиеся в гипсе пузырьки устраняют при введении в него 0,3—0,5% изопропана.

Изделия, отлитые в форме из силиконовой резины RTV-M532, легко извлекаются из них. При этом не требуется смазка форм.

В табл. 8.3 даны свойства некоторых кремнийорганических соединений.

Свойства некоторых кремнийорганических соединений

Соединение	Класс	Формула	Температура, °C плавления	Температура, °C кипения	Плотность, г/см³
Метилсилан	Замещенные алкил(арил)-силаны	CH_3SiH_3	156,5	57	0,64
Диэтилсилан		$(C_2H_5)_2SiH_2$	134,3	55,9	
Трифенилсилан		$(C_6H_5)_3SiH$	37	152—167 (2 мм)	—
Триметилфенилсилан		$(CH_3)_3SiC_6H_5$	—	171,6	0,873
Этоксиметилтриметилсилан	То же, но с эфирной группой в радикале	$C_2H_5OCH_2Si(CH_3)_3$	—	103	0,755
1, 2, 1-тритолил-1,2,1-трифенилдисилан	Органозамещенный высший силан	$(C_6H_4CH_3)(C_6H_5)$ — (C_6H_5)—Si_1—Si_2—$(C_6H_4CH_3)$ — $(C_6H_5)(C_6H_4CH_3)$	226—227		—
Метилтрихлорсилан	Алкил-(арил)-галоидсиланы	CH_3SiCl_3	−77,8	65,7	–
Диэтилдихлорсилан		$(C_2H_5)_2SiCl_2$	—	129	1,050
Фенилбензилдихлорсилан		$C_6H_5(C_6H_5CH_2)SiCl_2$	—	245	—
Метилтрифторсилан		CH_3SiF_3	—72,8	−30	—
Тетраметоксисилан	Эфиры ортокремневой кислоты	$(OCH_3)_4Si$	—	121—122	1,052
Тетрафеноксисилан		$(C_6H_5O)_4Si$	47—48	415—420	—
Метокситрихлорсилан	Галоидэфиры ортокремневой кислоты	CH_3OSiCl_3	—	82—86	—
Метилтриметоксисилан	Замещенные эфиры ортокремневой кислоты	$CH_3Si(OCH_3)_3$	—	57,2	—
Триэтилгидроксисилан	Гидроксилпроизводные органосиланов	$(C_2H_5)_3SiOH$	—	153—154	0,865

Примечание. Плотность метилсилана указана при температуре минус 54° C, остальных соединений — при 20° C.

Различают низко- и высокомолекулярные кремнийорганические соединения.

К низкомолекулярным соединениям относятся силаны и их производные. Замещающими радикалами в кремнийорганических соединениях являются метил CH_3^-, этил $C_2H_5^-$, фенил $C_6H_5^-$, хлорфенил $ClC_6H_4^-$, этокси $C_2H_5O^-$, фенокси $C_6H_5O^-$ и гидрокси OH^-. Соединения, содержащие NH_2, называют аминосиланами. Низкомолекулярные соединения с силоксановыми группировками атомов

$$\begin{array}{c} R \quad\;\; R \\ R{-}Si{-}O{-}Si{-}\cdots \\ R \quad\;\; R \end{array}$$

называются органосилоксанами. Перед наименованием циклических органосилоксанов применяется приставка «цикло». Полиорганосилоксаны характеризуются наличием большого числа силоксановых групп. Для низкомолекулярных алкил-(арил)-полиорганосилоксанов указываются сначала число и наименование радикалов и групп, если в цепи вещества атомы Si соединяются через двухвалентные органические радикалы и атомные группы.

Высокомолекулярные кремнийорганические соединения образуются из высокомолекулярного кремневодорода с макромолекулой

$$H{-}\overset{H}{\underset{H}{Si_1}}{-}\left[\overset{H}{\underset{H}{Si}}{-}\right]_x{-}\overset{H}{\underset{H}{Si_n}}{-}H$$

путем замещения групп Si—Si группой Si—O—Si, Si—R—Si (R — двухвалентный радикал) и т. д., а водорода — органическими радикалами и группой атомов.

Низкомолекулярные кремнийорганические соединения:

1) замещенные алкил-(арил)-силаны (органозамещенные силаны);

2) алкил-(арил)-галоидсиланы;

3) эфиры ортокремневой кислоты: алкокси-(арокси)-силаны с группами Si—OR, где R — органический радикал;

4) галоидэфиры ортокремневой кислоты: алкокси-(арокси)-галоидсиланы — продукты одновременного замещения в SiH_4 атомов водорода указанными группами и галоидами;

5) замещенные эфиры ортокремневой кислоты: продукты замещения в SiH_4 атомов H одновременно органическими радикалами, а также алкокси-(арокси)-группы;

6) гидроксилпроизводные органосиланы (силанолы): продукты одновременного замещения водорода SiH_4 органическими радикалами и группами OH;

7) органоаминосиланы — алкил-(арил)-аминосиланы и аминогалоидсиланы, алкокси-(арилокси)-аминосиланы — содержат NH_2-группы, замещающие H в SiH_4 и в галоидсиланах, являющиеся замещенными аминогруппами или входящими в состав органической атомной группы;

8) низкомолекулярные органосилоксаны (в том числе и циклосилоксаны) — соединения, включающие цепь —Si—O—Si—, в которой к Si присоединены органические радикалы или атомные группы;

9) низкомолекулярные алкил-(арил)-полиорганосиланы — соединения, отличающиеся от соединений третьей группы тем, что в первых атомы Si чередуются не с кислородом, а с двухвалентными органическими радикалами Si—R—Si, где R — например CH_2, C_6H_4 и т. д.

Высокомолекулярные (полимерные) кремнийорганические соединения:

1) алкил-(арил)-полисиланы — атомы H замещаются органическими двухвалентными радикалами или атомными группами при сохранении связей Si—Si;

2) органополиалкил-(полиарил)-силаны — продукты замещения атомов H, а также связей Si—Si связями Si—R—Si;

3) полиорганосилоксаны — продукты замещения атомов H, а также связей Si—Si связями Si—O—Si (большинство кремнийорганических полимеров построено из таких силоксановых цепей);

4) полиорганометаллосилоксаны — продукты замещения водорода с образованием цепей —Si—O—Me—O—Si—, где Me—Mg, Al, Cr, Pb, Sn и др.

Силаны

Замещенные силаны. К замещенным силанам относятся соединения H_3SiR, H_2SiR_2, $HSiR_3$ и SiR_4, где R — органический радикал. Силаны получают действием на хлор-, алкил- и арилхлорсиланы металлорганическими соединениями металлов Mg, Zn, Li, Hg. Например,

$$H_3SiCl + Zn(CH_3)_2 \rightarrow CH_3SiH_3 + CH_3ZnCl$$

или

$$SiCl_4 + 4RMgCl \rightarrow SiR_4 + 4MgCl_2$$

Реакции идут в присутствии катализаторов (этилового эфира, ароматических углеводородов и этилового эфира ортокремневой кислоты). Чем больше радикалов, тем устойчивее соединение.

Тетраалкилсиланы — жидкости плотностью меньшей, чем плотность воды, в которой они не растворяются. При нормальном давлении тетраалкилсиланы перегоняются без разложения. Пары взрываются в присутствии кислорода и при наличии пламени. При этом образуется SiO_2.

Метилсиланы парообразны. Замещенные силаны не реагируют с кислотами, не омыляются водой и щелочами. Силаны, имеющие в молекуле часть водорода, взрываются и легко омыляются щелочами.

Алкил-(арил)-галоидсиланы. К ним относятся $RSiH_2Cl$, $RSiCl_3$, R_2SiHCl, R_2SiCl_2, $RSiHCl_2$ и R_3SiCl. Эти соединения получают замещением хлора в $SiCl_4$ и органохлорсиланах металлорганическими соединениями. Например,

$SiCl_4 + RMgX \rightarrow RSiCl_3 + MgClX$ до получения

$$R_3SiCl + RMgX \rightarrow R_4Si + MgClX,$$

где X — галоид.

Алкил-(арил)-галоидсиланы можно получать также прямым синтезом из Si и металлического галоидалкила в присутствии Cu, Ag при температуре 240—500° C. Алкил-(арил)-галоидсиланы — бесцветные жидкости с резким запахом галоида от гидролиза с влагой воздуха, кислотами и щелочами, легко гидролизуются, конденсируя продукты гидролиза; хлор в них может обмениваться на радикалы и группы

Эфиры ортокремневой кислоты — алкокси-(арокси)-силаны. Эфиры ортокремневой кислоты $Si(OR)_4$ получаются действием спиртов и фенолов на $SiCl_4$. По Д. И. Менделееву эта реакция идет по следующему уравнению:

$$SiCl_4 + 4C_2H_5OH = Si(OC_2H_5)_4 + 4HCl$$

Процесс заключается в последовательном замещении хлора спиртами и фенолами в $SiCl_4$ при температуре 20—40° C с постепенным повышением ее до 80° C. Эфиры ортокремневой кислоты гидролизуются с конденсацией продуктов гидролиза.

Галоидэфиры ортокремневой кислоты — алкокси-(арокси)-галоидсиланы. К ним относятся соединения типа $ROSiF_3$, $(RO)_2SiCl_2$ и $(RO)_3SiCl$. Галоидэфиры ортокремневой кислоты получают действием на SiCl растворенных в бензоле спиртов и фенолов, причем реакция этерификации должна пройти не полностью.

$$SiCl_4 + mROH \rightarrow (ROH)_m SiCl_{4-m} + mHCl,$$

где m = 1, 2 или 3.

Замещенные эфиры ортокремневой кислоты. К ним относятся монозамещенные (алкилтриалкоксисиланы) $RSi(OR')_3$; дизамещенные (диалкилдиалкоксисиланы) $R_2Si(OR')_2$; тризамещенные (триалкилалкоксисилан) R_3SiOR'. Замещенные эфиры ортокремневой кислоты получают этерификацией алкил-(хлор)-**силанов,** например спиртами

$$R_2SiCl_2 + 2R'OH \rightarrow R_2Si(OR')_2 + 2HCl$$

Выделяющаяся вода при реакции групп ROH с HCl гидролизует эфир с образованием полимерных продуктов с силоксановыми связями. Гидролиз замещенных эфиров идет так же, как и с $SiCl_4$ и $Si(OR)_4$, но в итоге получаются другие продукты.

Гидроксилпроизводные органосиланы. К ним относятся соединения типа $R_3Si(OH)$, $R_2Si(OH)_2$ и $RSi(OH)_3$, называемые еще органогидроксиланами. Получают их гидролизом в щелочной среде $[Алк]_2SiCl_2$, $[Ар]_2SiCl_2$ с отщеплением HCl или дизамещенных эфиров ортокремневой кислоты с отщеплением ROH. Реакция идет с частичной поликонденсацией. Органодигидроксиланы склонны к гидролизу и конденсации в полимерные продукты линейного и циклического строения. Молекулярная масса полимеров более 50 000—70 000.

Органоаминосиланы. К ним относятся $SiH_m(NH_2)_{4-m}$, где m = 0—3, $(SiH_3)_2NH$ — аминодисилан; $(SiH_3)_3N$ — аминотрисилан.

Получают органоаминосиланы при взаимодействии в несколько стадий аммиака с H_3SiCl. Алкил-(арил)-аминосиланы R_3SiNH_2 получают по реакции алкил- или арилхлорсиланов с аммиаком:

$$R_3SiX + 2NH_3 \rightarrow R_3SiNH_2 + NH_4X$$

Алкокси-(арилокси)-аминосиланы относятся к типу $(RO)_m(NH_2)_{4-m}$, где m = 1—3.

Полимерные кремнийорганические соединения (силиконы)

Полиорганосилоксаны. По составу и свойствам силиконы занимают промежуточное положение между органическими и неорганическими материалами. Силиконы получают гидролизом мономеров с последующей конденсацией R_mSiX_{4-m}, например, метил-, этил- или фенилхлорсиланов и их смесей, эфиров и эфиров, замещенных ортокремневой кислотой, и других соединений с функциональными группами X (галоиды, алкокси-, ароксигруппы, группы NH_2 и др.). Гидролиз мономеров протекает по следующей схеме

$$R_mSiX_{4-m} + (4-m)H_2O \rightarrow R_mSi(OH)_{4-m} + (4-m)HX,$$

гидроксипроизводные (силанолы); галоидоводородная кислота, алкоксильная группа и т. д. в зависимости от X

где m = 1; 2 и 3.

Избыток воды, а также температура и катализаторы конденсации способствуют образованию высокомолекулярных веществ. Полисилоксаны образуются при гидролизе кремнеэтилового эфира при добавлении водно-спиртового раствора с последующей конденсацией продуктов гидролиза по схеме

гидролиз $Si(OC_2H_5)_4 + H_2O \rightarrow (C_2H_5O)_3SiOH + C_2H_5OH$
(кремнеэтиловый эфир; триэтоксисиланол; спирт)

конденсация $2(C_2H_5O)_3SiOH \rightarrow (C_2H_5O)_3SiOSi(OC_2H_5)_3 + H_2O$
(гексаэтоксидисилоксан)

гидролиз $(C_2H_5O)_3SiOSi(OC_2H_5)_3 + H_2O \rightarrow (C_2H_5O)_3SiOSi(OC_2H_5)_2OH + C_2H_5OH$
(пентаэтоксигидроксидисилоксан)

конденсация $(C_2H_5O)_3SiOSi(OC_2H_5)_2OH + HOSi(OC_2H_5)_3 \rightarrow$
$\rightarrow (C_2H_5O)[Si(OC_2H_5)_2O]_3C_2H_5 + H_2O$ и т. д.

Если воды вводится мало, то возникают линейные полимеры. Содержание атомов Si в молекулах полимера

$$X = \frac{n}{n-m},$$

где n и m — число молей эфира и воды.

Формула действительна при $n = 1$ и $m < 1$. Увеличение количества воды удлиняет и разветвляет силоксановые цепи полимерных молекул. Со временем возрастает вязкость полимеров. Процесс заканчивается желатинизацией. Катализаторы и температура до 45° С ускоряют процессы гидролиза и конденсации, особенно в кислых средах, например в соляной кислоте. Полный гидролиз и связывание всех групп ОН вызывают появление избытка воды, причем реакции идут быстро, почти сразу.

$R_2Si(OH)_2$ в воде нестоек:
происходят ступенчатая конденсация

$$2R_2Si(OH)_2 \rightarrow HOSiR_2{-}O{-}SiR_2OH + H_2O$$

тетраалкилдигидроксидисилоксан

и внутримолекулярная дегидратация

$$R_2Si(OH)_2 \rightarrow R_2SiO + H_2O$$

диалкилсиланол

Диалкилсиланон нестоек и немедленно полимеризуется с образованием смеси циклических низко- или высокомолекулярных диалкилполисилоксанов

$$xR_2SiO \rightarrow (R_2SiO)x$$

или

$$R_2SiO + HOSiR_2{-}O{-}HOSiR_2 \rightarrow HOSiR_2{-}O{-}SiR_2{-}O{-}SiR_2OH$$

гексаалкилдигидрокситрисилоксан

В щелочной или нейтральной среде R_2SiX_2 образует высокомолекулярные линейные полимеры и частично низкомолекулярные циклические соединения. При недостатке воды для полного гидролиза ступенчатая конденсация приводит к возникновению полимеров типа $(XR_2SiO)_nSiR_2X$. Полиорганосилоксаны применяются при изготовлении огнеупорных материалов, деталей гипсовых форм и др.

Кремнийорганические жидкости. Кремнийорганические силоксановые жидкости — низкомолекулярные соединения, получаемые путем гидролиза алкилгалоидсиланов, замещенных эфиров ортокремневой кислоты и их смесей при функциональности 1—2,5. Чем больше функциональность, тем больше атомов Si в силоксанной цепочке вещества.

Низкомолекулярные циклические силоксановые полимеры преобразуются в высокомолекулярные, где число атомов Si достигает 37 в молекуле. Полимерные циклические молекулы расщепляются на линейные или разветвленные молекулы с группами R_3SiO на концах.

Процессы согидролиза и конденсации моно- и дифункциональных соединений идут по схеме

$$2R_3SiX + xR_2SiX_2 + (x+1)H_2O \rightarrow R_3SiO(SiR_2O)xSiR_3 + (2x+2)HX,$$

где X — степень полимеризации, которая с увеличением R_2SiX_2 растет и зависит от условий конденсации.

Фактически получается смесь органосилоксанов — линейных и циклических продуктов полного гидролиза R_2SiX_2. Жидкие полимеры с разветвленной структурой молекул получают из смеси алкил-(арил)-хлорсиланов с триметилнатрийоксисиланом $(CH_3)_3SiONa$.

Кремнийорганические жидкости или масла прозрачны, бесцветны, стойки к окислению и нагреванию. При нагревании уменьшается их вязкость. С ростом числа атомов в молекуле и молекулярной массы вязкость, температура кипения, плотность и диэлектрическая проницаемость жидкости увеличиваются. Кремнийорганические жидкости характеризуются большим удельным электрическим сопротивлением, в широком интервале частот они сохраняют низкий тангенс угла диэлектрических потерь.

Полиметилсилоксановые жидкости затвердевают при низких температурах (от —44 до —86° С). Поэтому их применяют в качестве смазочных масел, консистентных смазок для работы при температуре от —50 до 200° С, гидравлических жидкостей, амортизационного масла, жидких диэлектриков в полировочных пастах, пропитки электротехнических материалов, например конденсаторов, работающих при повышенных температурах. Их вводят также в керамические массы в качестве связующего компонента. Этими жидкостями пропитывают ткани, бумагу, дерево и др. Для гидрофобизации применяют жидкость, содержащую смесь полимергомологов

$$\left[\begin{array}{c} R \\ | \\ {-}Si{-}O{-} \\ | \\ R \end{array}\right]_x .$$

Гидрофобизация материалов достигается и обработкой их эфирами ортокремневой кислоты или парами алкилхлорсиланов. Для повышения проводимости света и атмосфероустойчивости линзы и оптические стекла покрывают кремнийорганическими жидкостями.

Антивспенивателями органических жидкостей является полиметилсилоксан, водных сред — жидкости с более крупными радикалами. Промышленностью выпускаются следующие гидрофобизирующие жидкости: ГКЖ-10, ГКЖ-11, ГКЖ-12, ГКЖ-13, ГКЖ-94, ГКЖ-280, ГКЖ-377, ГКЖ-561 и др.

Кремнийорганические смолы. Наиболее распространены смешанные полиметилфенил- или полиэтилфенилсилоксановые смолы. Смолы получают из метил-, этил- и фенилхлорсиланов определенной функциональности. Для метилхлорсиланов функциональность составляет 2,4—3; для смеси CH_3SiCl_3 и $(CH_3)_2SiCl_2$ — 3 и 2. Полиметилсилоксановые смолы, полученные гидролизом при умеренном нагревании мономеров и при отношении групп CH_3 к Si меньше единицы, представляют собой хрупкие стеклообразные вещества.

При обработке алкилсиланхлоридов спиртом сначала получают замещенные эфиры ортокремневой кислоты. Гидролиз их проводят в водной среде в присутствии кислоты или в растворителе, например, серного эфира или бутилового спирта с водой для образования линейных полимеров. Затем следуют операции по увеличению молекулярной массы продуктов гидролиза (гидроксилпроизводные), отверждения конденсацией остаточных ОН-групп у атомов Si, разрыва связей Si—C и полимеризации циклических молекул с применением катализаторов (H_2SO_4, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и др.) и высокой температуры. Отщепление радикалов при разрыве связи Si—C дает возможность создания цепей поперечными силоксановыми мостиками Si—O—Si. Необходимым условием этого процесса является продувание продукта воздухом при температуре 170—250° С или нагревание его с перекисями, например с перекисью бензоила $(C_6H_5COO)_2$, при температуре выше 100° С.

П о л и о р г а н о с и л о к с а н о в ы е с м о л ы или бесцветны, или имеют цвет от светло-желтого до коричневого. Смолы малорастворимы в воде, но растворимы в различных органических растворителях. Растворимость их зависит от степени конденсации: чем она больше, тем меньше растворимость. Растворимость увеличивается с увеличением величины органических радикалов.

При температуре 300° С на воздухе смолы медленно окисляются. Продукт полного термоокисления $(SiO_2)_x$ является прочным диэлектриком. Полиэтилсилоксановые смолы получаются из $(C_2H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$, $(C_2H_5)_2Si(OH)_2$, $(C_2H_5)_2SiCl_2$.

Гидролиз их идет с тремя молями воды и при нагревании до температуры 85° С. Молекулярная масса отдельных фракций смол равна 1700—10 000, отношение числа групп C_2H_5 и Si составляет 0,5—1,5.

Полисилоксановые смолы обладают высокой механической прочностью, эластичностью, термопластичностью, особенно полиалкиларилсилоксановые. Диэлектрические свойства полисилоксановых смол выше чем органических. При нагревании диэлектрические свойства изменяются медленно. Стеклоткани, пропитанные этими смолами, применяют для электроизоляции электрических машин. Это позволяет допускать нагревание машин до температуры 200° С и кратковременно до 250° С вместо 105—130° С, увеличивать срок службы и надежность машин. Смолы применяют также для изготовления стеклотекстолита, стекломиканита, стеклолакоткани и др.

Полиорганосилоксановые эластомеры. Эластомеры стойки к нагреванию и действию кислорода. Прочность и эластичность эластомера увеличиваются с ростом числа звеньев атомов в цепи молекулы и молекулярной массы. Из раствора полидиметилсилоксанового эластомера выделены фракции молекулярной массой $(1,5—6,1) \cdot 10^6$.

С повышением температуры от −63 до +200° С механические и диэлектрические свойства эластомеров изменяются мало.

Высокая тепловая устойчивость эластомеров (например, полиметилсилоксанового) позволяет применять их для прокладок, работающих при температуре от −50 до +200° С. Эластомеры устойчивы к действию воды и нагреванию, являются химически стойкими защитными покрытиями. Применяются эластомеры при изготовлении деталей гипсовых форм.

Электролиты

Назначение электролитов — повышать текучесть шликера или глинистой суспензии при их минимальной влажности. Электролиты вводят в керамические суспензии в небольших количествах, 0,02—0,5%. К ним относятся сода, щавелевокислый натрий, щавелевокислый аммоний, пирофосфорнокислый натрий, дубильный экстракт, например, кора дуба, валонеп, квебрахо, лигносульфат натрия, таннин и др. В воде электролиты диссоциируют на ионы, которые покрываются водными оболочками. В соответствии со способностью к адсорбции на отрицательно заряженной частице катионы располагаются в следующий ряд: $H^+ > Al^{3+} > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Mg^{2+} > NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$. Каждый ион при адсорбции может вытеснять ион, находящийся справа от него. Вытеснение ионов в этом ряду происходит только тогда, когда их концентрации равны.

В глинистых материалах обменными катионами являются Ca^{2+}, Mg^{2+}, H^+, K^+, NH_4^+, анионами — SO_4^{2-}, Cl^-, PO_4^{3-}, NO_3^-. Ионный обмен играет важную роль при приготовлении керамических изделий. При ионном обмене часть ионов твердой фазы переходит в жидкость, а ионы жидкой фазы, адсорбируясь твердыми частицами, образуют на их поверхности электрический заряд, приводящий к флокуляции (загустеванию) или дефлокуляции (разжижению) системы. Величины и направления броуновского движения, крутящего момента, гравитационных изменений, сил отталкивания и притяжения в шликерах регулируются добавками электролитов, ПАВ и других веществ.

Электролиты разжижают глинистые суспензии и керамические шликеры. При диспергировании глины в растворе силиката натрия протекает реакция, в результате которой адсорбированные ионы кальция осаждаются в виде нерастворимого силиката кальция, а их место замещают ионы натрия.

$$\text{Глина}-Ca^{2+} + Na_2SiO_3 = \text{Глина}\begin{matrix} / Na^+ \\ \backslash Na^+ \end{matrix} + CaSiO_3$$

Таким же образом образуются нерастворимые оксалаты, силикаты, пирофосфаты кальция и железа и др. При этом ионы — коагулянты Ca^{2+} и Mg^{2+} — освобождают воду, ранее находившуюся в их гидратной оболочке, что приводит к на-

коплению в системе свободной воды и повышению текучести шликера при неизменной влажности. Высокая гидратация ионов натрия препятствует полной нейтрализации частиц, а остаточный отрицательный заряд сохраняется таким, что глинистые частицы отталкиваются. В результате этого увеличивается текучесть системы.

При разжижении материалов увеличивается толщина диффузного слоя за счет увеличения количества сольватированных катионов на поверхности частиц. При электродинамическом равновесии между общим зарядом введенных в керамическую суспензию катионов с отрицательным зарядом глинистых частиц разжижение достигает оптимума, причем снижается вязкость суспензии. С увеличением концентрации электролита частицы сближаются, вязкость суспензии возрастает, так как понижается ζ-потенциал в связи с уменьшением толщины диффузного слоя. На разжижение влияют не только катионы, но и анионы. В связи с этим при одном и том же катионе, например Na^+, но разных анионах разжижающий эффект таких соединений, как NaOH, Na_2CO_3, Na_2SiO_3, $Na_2C_2O_4$, различен. Аналогично ведут себя и коагулянты $Ca(OH)_2$, $CaSO_4$ и др. Сильное увеличение количества электролитов в шликере вызывает структурообразование, проявляющееся в его загустевании (тиксотропии) при некотором выстаивании, так как Ca^{2+} и Mg^{2+}, не вступившие с анионами электролитов в реакцию, накапливаются в своих гидратных оболочках. Жесткость воды для приготовления шликера не должна превышать 5° F.

Вредными примесями, снижающими качество шликера, являются растворимые сульфаты и гипс, попадающие в него с массой и из гипсовых форм. Это вызывается присутствием иона Ca^{2+} и аниона SiO_4^{2-}, ускоряющих коагуляцию шликера.

Щелочные электролиты, вводимые в количестве 0,05—0,15% в пересчете на содержание щелочных оксидов, например Na_2O, понижают показатели структурно-механических свойств, разрушают структуру, а также вызывают пептизацию и стабилизацию глинистых суспензий. Большая концентрация электролитов в глинистых суспензиях вызывает гидрофильную коагуляцию или повышение вязкости каолиновой суспензии с понижением ζ-потенциала. К таким электролитам относятся NaOH, Na_2CO_3, натриевое жидкое стекло, фосфаты и особенно полифосфаты натрия ($Na_5P_3O_{10}$, $Na_6P_4O_{13}$, $(NaPO_3)_n$).

В результате электролитической диссоциации щелочных электролитов образуются ионы R^+ и OH^-

$$Na_2CO_3 + H_2O = 2Na^+ + 2OH^- + H_2CO_3$$

Неорганические кислоты, нейтральные или кислые соли двух и более валентных катионов повышают показатели структурно-механических свойств и лиофобную коагуляцию глинистых суспензий. Хлориды Na^+, NH_4^+, $CaCl_2$ не изменяют знака ζ-потенциала глинистого материала, катионы Al^{3+} и другие изменяют его на положительный. Анионы SiO_4^{2-}, Cl^- в присутствии катионов R^+ упрочняют структуру. Влияние SiO_4^{2-} устраняется действием $Ba(OH)_2$.

Лигносульфонаты (сульфитно-спиртовая барда), гуматы (вытяжки из торфа, бурого угля), таннаты (дубители) натрия, щелочные вытяжки из соломы, содержащие лигнин, целлюлоза, пептозаны и другие органические вещества, кремневая кислота, мыла и мылообразующие вещества увеличивают разжижение шликеров. Эффективными разжижителями суспензий являются натриевые соли этилендиаминтетраацетата и других аминов, карбоксиметилцеллюлозы и сахарозы, моно- и поливинилсульфонаты и др.

Комбинирование добавок позволяет регулировать основные показатели структурно-механических свойств керамических масс и суспензий. Разжижающе действуют на каолиновую суспензию гуматные вытяжки жидким стеклом, а также вытяжки на основе жидкого стекла перед вытяжкой с едким натром. Кремневая кислота ослабляет структуру. Вытяжки из соломы содой упрочняют структуру керамических масс, снижая вязкость. $CaCl_2$ и $AlCl_3$ повышают вязкость и предельное напряжение сдвига масс, олеат натрия увеличивает вязкость и уменьшает предельное напряжение сдвига. Добавки к часовъярской глине гумата натрия и соды снижают период релаксации, повышают пластичность и эластичность. Сульфитно-

спиртовая барда на 5—9% снижает влажность масс и сохраняет пластическую прочность. NaOH, сода с ПАВ или без них снижают показатели структурно-механических свойств каолиновых суспензий. Жидкое стекло и торфяные вытяжки снижают вязкость монтмориллонитовых суспензий, а сода, NaOH с ПАВ повышают ее. Ионы Na^+ и OH^- способствуют прониканию воды в межпакетные пространства монтмориллонита, способствуя диспергированию, повышают прочность структуры.

Для разжижения керамических суспензий целесообразно использовать смеси электролитов, например соды с силикатом натрия и др. В процессе созревания шликера или глинистой водной суспензии под действием электролитов одновалентных катионов конгломераты глинистых частиц распадаются. Этот процесс ускоряется при нагревании суспензии и ее длительном перемешивании. Здесь основное значение имеет гидратация, которая связана с проникanием сольватированных катионов к поверхности агрегированных частиц, в связи с чем происходит набухание и диспергирование глин. В небольшой степени гидролизуются полевые шпаты и в сильной степени — силикат натрия. При созревании глинистых суспензий также медленно идут реакции замещения двухвалентных катионов в сорбционном комплексе одновалентными катионами вводимого электролита. При этом изменяется степень набухания и разжижения глин. Ион Na^+ действует здесь сильнее иона K^+, наиболее слабое действие оказывает NH_4^+. Катионы Ca^{2+}, Mg^{2+} и H^+ обладают агрегирующим (флокулирующим) действием. Длительность набухания глин зависит от содержания в них катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} и составляет 7—15 дней, а для каолинов — 2—4 дня, лессов 1—2 дня. Механическое диспергирование ускоряет созревание глинистых суспензий и керамических шликеров. Увеличение дисперсности глины и растворения солей, содержащихся в глине и каолине, изменяет вязкость и загустеваемость шликера. Увеличение тонины помола шликера ухудшает его свойства. Чем больше в шликере тонких частиц, тем медленнее набирается черепок изделия, тем больше усадка и склонность массы к растрескиванию в сушке.

На свойства шликеров влияют остаточные электролиты в каолине от электролитического метода обогащения их на каолиновых заводах. Такие каолины содержат значительное количество иона-пептизатора Na^+ и иона-коагулянта Ca^{2+}. Ион Na^+ вводится при обогащении каолина в виде силиката натрия, ион Ca^{2+} — в виде известкового молока и хлорида кальция. Влияние остаточных электролитов отрицательно — вызывает расслоение шликера или его уплотнение, требующее повышенное количество воды. Формовочная масса на основе натриевого каолина зыбка, легко проминается, имеет пониженную влажность, плохо формуется. Формовочная масса на основе кальциевого каолина плохо проминается, пориста, формуется при повышенной влажности.

На практике литейные и формовочные свойства масс регулируют, нейтрализуя избыточную щелочность соляной кислотой или хлоридом кальция в мешалке или при помоле сырьевых материалов. Для уменьшения плотности массы в нее добавляют раствор жидкого стекла или другие добавки. Излишек ионов кальция в сольватном слое глинистых частиц удаляется замещением этих катионов ионами натрия с последующим обезвоживанием глинистой суспензии или шликера на фильтр-прессах и выведением с фильтратной (ретурной) водой части ионов кальция.

С и л и к а т н а т р и я — наиболее эффективный электролит, так как он обеспечивает большой диапазон минимальной вязкости керамической суспензии при довольно значительной его концентрации.

Высокая разжижающая способность растворимого стекла $Na_2SiO_3 \cdot nH_2O$ обусловлена образованием коллоидной кремневой кислоты вследствие ее гидролитического распада в воде. Коллоидная кремневая кислота адсорбируется поверхностью глинистых частиц, а освобождающаяся при этом значительная часть воды разжижает шликер.

Г и д р о с и л и к а т ы н а т р и я хорошо растворяются в воде, осаждаются этиловым спиртом. Натриевое растворимое стекло $Na_2O \cdot MSiO_2$ характеризуется переменным составом. Модуль M колеблется от 1 до 4. Чаще равен 3. Изготавливается $Na_2O \cdot MSiO_2$ в виде силиката-глыбы или жидкого стекла. Примеси в силикате-глыбе резко снижают ее растворимость в воде. В растворимом стекле не должно содержаться более 0,7—2,0% $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ и 0,4—0,8% CaO.

Растворимость силиката-глыбы растет с уменьшением содержания SiO_2, с ростом температуры до 100° С и с повышением давления. При температуре 100° С степень гидратации паром силиката-глыбы состава $Na_2O \cdot 3SiO_2$ растет с увеличением дисперсности (особенно для зерен размером 1 мм) и времени гидратации. Нагревание пара до температуры 125° С увеличивает присоединение воды. При температуре 150—200° С вода не присоединяется к стекловидному силикату натрия. Получены гидратированные силикаты натрия с 2,7—3,3 молекулами SiO_2 и 0,5—3,0 молекулами гидратной воды.

В процессе гидратации вода, проникая в структуру силиката-глыбы, гидратирует ионы Na^+ с образованием вокруг них гидратных оболочек. Гидратные оболочки удерживаются силами электростатического взаимодействия зарядов. При этом ослабляются связи щелочных катионов с кремнеземистым каркасом, а сам гидросиликат легко растворяется. Часть ионов Na^+ замещается H^+, еще больше разрыхляя структуру силиката. В результате получаем гидросиликат $[Na^+H^+(OH_2)_x]Si_nO_{2n+1}$, где n = 1; 2; 3 и больше 3; x — количество гидратирующих силикат молекул воды.

Гидратированный стеклообразный силикат $[Na_2O\,(3-3{,}5)\,SiO_2 \cdot (2-2{,}5) \times \times H_2O]$, измельченный в среднем до размера 0,08 мм, растворяется полностью в воде в течение часа. Горячая вода, перемешивание и увеличение степени гидратации силиката ускоряют растворение. Растворимость $Na_2O \cdot 3SiO_2$ показана ниже.

Вещество	Растворимость, %
Трисиликат.	
стеклообразный гидратированный с 17,23% H_2O	97
кристаллический гидратированный с 21,89% H_2O	87,59
Негидратированный силикат:	
стеклообразный	85,42
кристаллический	88,95

При растворении гидросиликат распадается на комплексные гидратированные ионы Na^+ и кремнекислородные (с частичной заменой Na^+ на H^+) анионы

$$[NaH\,(OH_2)_x]\,Si_nO_{2n+1} \rightarrow [NaH\,(OH_2)_x]^{2+} + [Si_nO_{2n+1}]^{2-}$$

Р а с т в о р и м о е с т е к л о получают сухим и мокрым способами, а также возгонкой. По первому способу смесь кварцевого песка, соды или сульфата натрия плавят при температуре 1300—1500° С

$$MSiO_2 + Na_2CO_3 = Na_2O \cdot MSiO_2 + CO_2 \uparrow$$

$$MSiO_2 + Na_2SO_4 + C = Na_2O \cdot MSiO_2 + CO + SO_2$$

Растворимое стекло в виде силиката-глыбы измельчают и растворяют в автоклавах под давлением (3—8) 10^5 Па в течение 3—5 ч. Затем раствор фильтруют и концентрируют в вакуум-выпарке.

По второму способу кремнеземистый материал (диатомит, трепел, маршалит, инфузорную землю, аморфный SiO_2) растворяют в едком натре в автоклаве под давлением по реакции

$$MSiO_2 + 2NaOH = Na_2O \cdot MSiO_2 + H_2O$$

Затем отфильтрованный раствор выпаривают. Жидкое стекло получают при действии NaOH 35—40%-ной концентрации на кремний или силициды (Mg_2Si, FeSi)

$$Mg_2Si + 2NaOH + 5H_2O = 4H_2 + 2Mg\,(OH)_2 + Na_2O \cdot SiO_2$$

Таблица 8.4

Силикат натрия растворимый (силикат-глыба) (ГОСТ 917—41)

Показатель	Содовый	Содово-сульфатный	Сульфатный
Содержание, %, не более:			
кремнезема (ангидрида кремневой кислоты SiO_2)	71,5—73,0	70—72,5	70—72,5
оксида железа и оксида алюминия	0,70	1,20	1,50—2,0
оксида кальция	0,40	0,60	0,80
серного ангидрида	0,36	1,50	2,0
оксида натрия	26—27,5	25—27,5	25—27,5
Силикатный модуль	2,65—3,0	2,63—30	2,63—3,0

Таблица 8.5

Стекло натриевое жидкое (ГОСТ 13078—67)

Показатель	Содовое	Содово-сульфатное
Внешний вид	Густая жидкость желтого или серого цвета без механических включений, видимых невооруженным глазом	Густая жидкость от желтого до коричневого цвета без механических включений, видимых невооруженным глазом
Содержание кремнезема, %	31—33	28,5—29,5
Содержание, %, не более:		
оксида железа и оксида алюминия	0,25	0,40
оксида кальция	0,20	0,25
серного ангидрида в пересчете на серу	0,06	0,40
оксида натрия	10—12	10—11
Силикатный модуль	2,65—3,40	2,65—3,00
Плотность, г/см^3	1,36—1,50	1,43—1,50

Способом возгонки растворимое стекло получают путем обработки смеси SiO_2 и NaCl водяным паром

$$2NaCl + MSiO_2 + H_2O = Na_2O \cdot MSiO_2 + 2HCl$$

Реакция происходит при температуре от 575—640 до 1100—1200° С.

Техническое жидкое стекло представляет собой мутную желтоватого цвета жидкость с модулем 2,65—3,40 и плотностью 1,36—1,5 г/см^3. Жидкое стекло содержит также примеси, %: $Al_2O_3 + F_2O_3$ до 0,4, CaO до 0,25 и SO_3 до 2,0. Чем выше модуль жидкого стекла и чем меньше его концентрация, тем выше вязкость растворов силикатов натрия. Жидкое стекло используют при разжижении глинистых и каолиновых суспензий, при приготовлении буровых растворов, керамических шликеров. Жидкое стекло реагирует с хлористым кальцием и магнием следующим образом:

$$Na_2O \cdot MSiO_2 + MeCl_2 + xH_2O = \underbrace{MeSiO_3 \cdot xH_2O}_{\text{сильно гидратированный гель}} + (M-1)SiO_2 + 2NaCl$$

Жидкое стекло твердеет на воздухе. Ускорителем отверждения является Na_2SiF_6

$$2Na_2SiO_3 + Na_2SiF_6 + 6H_2O = 6NaF + 3Si(OH)_4$$

Это дает возможность применять жидкое стекло при изготовлении керамических плиток для пола, сухой штукатурки, искусственных камней и др., так как образующийся кремнекислый гель обволакивает и связывает зерна наполнителя.

Гидросиликаты калия являются также разжижителями керамических суспензий каолинов и глин. Калиевое жидкое стекло сходно по свойствам с натриевым жидким стеклом. При $M < 5$ калиевое жидкое стекло не кристаллизуется. Оно растворяется в воде лучше, чем натриевое жидкое стекло. Получают калиевое жидкое стекло сухим и мокрым способами.

В табл. 8.4—8.8 даны технические требования к составу некоторых электролитов и их свойства.

Таблица 8.6

Сода кальцинированная синтетическая Na_2CO_3 (ГОСТ 5100—49)

Показатель	Техническая	Фотографическая	Оптическая
Внешний вид	Мелкокристаллический порошок белого цвета. Относительная молекулярная масса 106,00		
Общая щелочность в пересчете на углекислый натрий Na_2CO_3, %, не менее	95	95	96
ППП, %, не более	3,5	3,5	2,5
Нерастворимые в воде вещества, %, не более	При растворении в воде допускается легкая муть	0,1	0,3
Содержание, %, не более:			
хлористого натрия	1	1	0,5
сернокислого натрия	Не определяется	0,1	0,05
железа	Не нормируется	0,01	0,005

Таблица 8.7

Натрий фосфорнокислый двузамещенный $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (ГОСТ 4172—48)

Показатель	Химически чистый	Чистый для анализа	Чистый
Внешний вид	Бесцветные, прозрачные, звыветривающиеся на воздухе кристаллы, растворимые в воде. Относительная молекулярная масса 358,17		
Содержание, %:			
нерастворимых в воде веществ	0,002	0,005	0,01
хлоридов С.	0,001	0,003	0,005
нитратов NO_3	0,0005	0,001	0,002
сульфатов SO_4	0,005	0,02	0,04
магния Mg	0,001	0,001	0,003
железа Fe	0,0005	0,001	0,003
тяжелых металлов сероводородной группы Pb	0,0005	0,001	0,002
мышьяка As	0,0005	0,001	0,002

Таблица 8.8

Натрий фосфорнокислый трехзамещенный $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ (ГОСТ 9337—60)

Показатель	Чистый для анализа	Чистый
Внешний вид	Белые легко растворимые в воде кристаллы, относительная молекулярная масса 380,16	
Содержание $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$, %, не менее	97,5	95,0
Содержание, %:		
нерастворимых в воде веществ	0,005	0,01
хлоридов Cl	0,003	0,005
сульфатов SO_4	0,02	0,05
железа Fe	0,0005	0,002
тяжелого фосфорнокислого двузамещенного Na_2HPO_4	1,0	1,0

Модулем является отношение числа грамм-молекул кремнезема SiO_2 к числу грамм-молекул оксида натрия Na_2O:

$$M = \frac{A}{Д} 1{,}032,$$

где A — содержание SiO_2, %;
$Д$ — содержание Na_2O, %;
1,032 — отношение относительных молекулярных масс оксида натрия и кремнезема.

Глава 9

ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Фильтровальные ткани

Суспензию керамической массы обезвоживают на фильтр-прессах различных типов. В качестве фильтровальных полотен используют ткани из хлопчатобумажной пряжи или синтетического волокна. бельтинг Ф арт. 2013, 2014, 2015 (ГОСТ 332—69), фильтродиагональ хлопчатобумажную арт. 2070, 2071, 2072, 2073 (ГОСТ 504—68), фильтромиткаль хлопчатобумажный (ГОСТ 487—68); ткань фильтровальную капроновую (ГОСТ 8801—58), ткань фильтр-прессовую капроновую (ТУ РСФСР 17-2899—69); ткань капроновую арт. 21615 (ВТУ МГ 59460) и др.

Срок службы хлопчатобумажной ткани удлиняют противогнилостной пропиткой. сначала полотно выдерживают в горячем содовом растворе (температура 60—70° С) в течение 3 ч и в аммиачном растворе медного купороса, после чего полотно промывают холодной водой и высушивают. Хорошо пропитанное полотно имеет равномерную синевато-зеленоватую окраску. Наличие желтых и белых пятен свидетельствует о неравномерной пропитке. Составы растворов для пропитки полотна даны ниже.

Содовый раствор

Горячая вода, л	200
Кальцинированная сода, кг	8,5

Аммиачный раствор медного купороса

Горячая вода, л	170
Кальцинированная сода, кг	2
Медный купорос, кг	3,9
25%-ный раствор аммиака, л	13

Расход каждого раствора 190—200 л на 100 м² обрабатываемого полотна.

Для удлинения срока службы фильтровальной ткани под верхнее полотно, покрывающее щиты фильтр пресса, подкладывают второе полотно из ткани более грубой фактуры (бельтинг, капрон). Допускается использование для этой цели отремонтированных полотен.

Расход фильтровальной ткани зависит от количества обезвоживаемой массы и кратности использования фильтровальных полотен до окончательного износа. Норму расхода фильтровальной ткани $Н_{ф.т}$ на 1 т готовой продукции определяют по формуле

$$Н_{ф.т} = \frac{N l n И_0 100}{И_{ф.т} Q_{ф.п} (100 - П_{ф.т})},$$

где N — число щитов в фильтр-прессе;
l — длина или площадь одного фильтровального полотна, соответственно м или м²;
n — число полотен на щите фильтр-пресса;
$И_0$ — количество сухой массы, кг;
$И_{ф.т}$ — кратность использования фильтровальных полотен на щите фильтр-пресса;
$Q_{ф.п}$ — производительность фильтр-пресса по сухой массе, кг;
$П_{ф.т}$ — потери ткани при раскрое, %.

Потери фильтровальной ткани при раскрое составляют 2—5% в производстве фарфора, фаянса, майолики. Норма расхода фильтровальной ткани на 1 т продукции равна 1,25—1,4 м. Кратность использования полотен до износа составляет примерно 270 раз.

Количество сухой массы $И_0$ рассчитывают по формуле

$$И_0 = \frac{М}{\left(1 - \frac{П_{обр}}{100}\right)\left(1 - \frac{П_ф}{100}\right)},$$

где $М$ — удельный расход свежей сухой массы;
$П_{обр}$ — количество отходов массы в виде обрезков, %;
$П_ф$ — количество отходов массы при формовании, сушке и оправке изделий, %.

Количество ткани $Т_{ф.т}$ на один фильтр-пресс определяют по формуле

$$Т_{ф.т} = lnN.$$

Характеристика фильтровальных тканей приведена ниже.

Бельтинг хлопчатобумажный фильтровальный (ГОСТ 332—69). Фильтровальный бельтинг — суровая неаппретированная хлопчатобумажная ткань. Назначение — фильтрация через нее растворов, не содержащих свободных кислот.

Бельтинг выпускают марок Ф — для фильтрации растворов при температуре до 100° С и давлении до 0,1 МПа и ФНП — для фильтрации растворов при температуре до 100° С и давлении до 3,5 МПа. Показатели физико-механических свойств бельтинга приведены в табл. 9.1.

Техническая характеристика фильтромиткаля (ГОСТ 487—68). Фильтромиткаль представляет собой суровую неаппретированную ткань, изготовленную из хлопчатобумажной пряжи, предназначенную для фильтрации жидкостей, чтобы отделить их от твердых органических и неорганических тел. Характеристика ткани дана на с. 178.

Ткань предназначена для фильтрации под давлением до 1 МПа при температуре от 0 до 100° С слабокислых, нейтральных и щелочных растворов. Ткань вырабатывают следующих артикулов и ширины (табл. 9.2).

Таблица 9.1

Показатели физико-механических свойств бельтинга

Марка бельтинга	Поверхностная плотность, г/м²	Число нитей на 10 см		Нагрузка при разрыве, Н, не менее, полоски размерами 50×200 мм	
		по основе	по утку	по основе	по утку
Ф	930±30	98±2	58±2	2796	1668
ФНП	1350±50	84±2	54±1	3434	2741

Марка бельтинга	Удлинение при разрыве, %		Номинальная линейная плотность суровой пряжи, текс		Ширина ткани, см	Толщина ткани, мм
	по основе	по утку	по основе	по утку		
Ф	40±2	10±2	83,3×6	83,3×6	85±1,5; 100±1,5; 110±2,0; 118±2,0; 128±2,0	2,0±0,2
ФНП	35±5	12±2	58,8×14	58,8×14	85±1,5; 112±2, 128±2	2,3±0,2

Примечание. Переплетение ткани – саржа равносторонняя двухремизная (полотняная). Условное обозначение по ГОСТ 9399—61 y_2 x (1,1)

Таблица 9.2

Артикулы и ширина фильтромиткаля

Артикул фильтромиткаля	2074	2075	2076	2092	2093	2094
Ширина, см . . .	84,5±2	100±2	105±2	70±2	80±2	92±2

Техническая характеристика фильтромиткаля

Номер пряжи * по основе и утку . . . 20/3
Поверхностная плотность, г/м² . . . 500±25
Число нитей на 10 см,
по основе . . . . 178±4
» утку . . . . 110±4
Нагрузка при разрыве полоски размерами 50×200 мм средняя по партии, Н, не менее:
по основе 1324
» утку 981

Удлинение при разрыве, %
по основе . . . . 37±5
» утку . . . . 10±2
Толщина, мм . . . . [illegible]±0,2
Переплетение . . . . Гарнитурное

* Выпускается фильтромиткаль [illegible] пряжи № 4[illegible] с теми же показателями, что и ткань из пряжи № [illegible]0/3, но нагрузка при разрыве полоски размерами 50×[illegible]00 мм по основе не менее 1226 Н, по утку не менее 883 Н. При этом число таких образцов в партии не должно превышать 35% от общего числа испытанных образцов.

Техническая характеристика фильтродиагонали артикулов 2070, 2071, 2072, 2073 (ГОСТ 504—68). Фильтродиагональ представляет собой суровую неаппретированную ткань, изготовленную из хлопчатобумажной крученой пряжи, предназначаемую для отделения вредных органических и неорганических тел от жидкостей. Фильтродиагональ предназначена для фильтрации под давлением до 4,9 МПа при температуре до 90° С неколлоидных, нейтральных и щелочных растворов. Ткань вырабатывают четырех артикулов (табл. 9.3).

Таблица 9.3

Артикулы и ширина фильтродиагонали

Артикул фильтродиагонали	2070	2071	2072	2073
Ширина, см . . .	86,5±2	97,5±2	100±2	105±2

Техническая характеристика фильтродиагонали

Номер пряжи по основе и утку * . . . 20/3
Поверхностная плотность, г/м² . . . 590±0,004
Число нитей на 10 см,
по основе . . . . 220±4
» утку . . . . 110±4
Нагрузка при разрыве полоски размерами 50×200 мм средняя по партии, Н, не менее
по основе 1952
» утку 981
Удлинение при разрыве, %
по основе . . . . 34±4
» утку . . . . 10±2
Толщина, мм . . . . . 1,4±0,2
Переплетение . . . . Саржевое 2/2

* Выпускается также [illegible] пряжи № [illegible] с теми же техническими показателями, что и ткань из пряжи № 20/3, но нагрузка при разрыве полоски размерами 50×[illegible]00 мм по основе не менее 186[illegible] Н, по утку не менее 8[illegible]3 Н. При этом число таких образцов в партии не должно превышать 35% от общего числа испытанных образцов.

Техническая характеристика капроновых тканей для сит (ОСТ 17-64—71). Ткани капроновые для сит вырабатывают полотняным переплетением из капроновой мононити по основе и утку. Номер ткани определяют числом отверстий на 1 см. После ткачества ткани аппретируют с нанесением полиметилметакриловой эмульсии с одновременным растягиванием по ширине и термообработкой.

Показатели физико-механических свойств капроновых тканей для сит указаны в табл. 9.4. Ширина ткани 97 ± 2 см.

Таблица 9.4

Показатели физико-механических свойств капроновых тканей для сит

Номер ткани	Линейная плотность, текс (номер), нити по основе/по утку	Поверхностная плотность, г/м², не менее	Число нитей на 10 см по основе и утку ткани: I сорт	Число нитей на 10 см по основе и утку ткани: II сорт	Нагрузка при разрыве полоски ткани 50×200 мм, Н, не менее	Число отверстий на 1 см *	Размеры отверстий, мкм	Коэффициент живого сечения, % *
7	100/10	125	70±10	70±20	785	49±4	1093±110	58,5
8	50/20	78	80±10	80±20	587	64±5	1013±101	65,6
9		87	90±10	90±20	638	81±6	874±79	62,0
10		90	100±10	100±20	687	100±7	763±75	58,2
11		110	110±10	110±20	785	121±9	677±71	54,6
12		120	120±10	120±20	834	144±10	596±59	51,2
13	20/50	45	130±15	130±25	343	169±12	619±57	64,8
14		50	140±15	140±25	343	196±14	564±55	62,3
15		50	150±15	150±25	392	225±16	517±52	60,1
16		55	160±15	150±25	441	256±18	475±46	57,8
17		60	170±15	170±25	441	289±20	438±45	55,5
18		65	180±15	180±25	490	324±23	405±44	53,0
19	10/100	35	190±11	190±15	245	361±25	420±39	63,7
20		35	200±13	200±17	245	400±28	394±37	62,0
21		38	210±13	210±17	245	441±31	370±37	60,4
23		45	230±14	230±18	294	529±37	329±32	57,2
25		45	250±15	250±20	245	625±44	294±31	54,0
27		40	270±16	270±22	343	729±51	264±28	50,8
29	6,67/150	35	290±23	290±30	343	841±59	258±26	56,0
32		40	320±23	320±30	343	1024±72	226±23	52,3
35	5/200	35	350±23	350±30	294	1225±85	219±22	56,1
38	4/250	28	380±23	380±30	245	1444±101	195±21	54,9
43	4/250	32	430±26	430±34	294	1849±130	165±18	48,5
46	3,33/300	28	460±28	460±36	245	2116±150	156±16	50,2
49		30	490±29	490±39	245	2401±170	143±15	47,7
52	2,22/450	20	520±31	520±42	196	2704±190	142±15	53,4
55		20	550±33	550±44	196	3025±210	132±14	51,5
58		25	580±35	580±46	196	3364±235	122±13	48,9
61		25	610±37	610±49	196	3721±250	114±12	46,0
64		25	640±38	640±51	196	4096±285	106±12	45,1
67		28	670±40	670±54	245	4489±315	99±11	35,5
70		30	700±42	700±56	245	4900±340	93±9	41,5
73		30	730±44	730±58	245	5329±375	87±10	42,6
76	3,33/300	30	760±46	760±61	245	5776±405	82±9	48,9
490		30	490±29	490±39	245	2401±170	143±15	47,7

* Факультативно.

Показатели физико-механических свойств фильтровальной капроновой ткани (ГОСТ 18436—73)

Ширина ткани, см	116—2
Поверхностная плотность, г/м²	219—11
Число нитей на 10 см:	
по основе	698—14
» утку	236—7
Нагрузка при разрыве полоски размерами 50×200 мм, Н, не менее:	
по основе	1800
» утку	1700
Удлинение при разрыве полоски размерами 50×200 мм, %, не более:	
по основе	86
» утку	36
Толщина ткани, мм, не более	0,5
Воздухопроницаемость, дм³/(м²·с)	10—30
Структура нити:	
основы	Капроновая непромытая 15,6 текс, f — 39, s — 500
утка	Капроновая 29 текс, f — 80, s — 110
Переплетение	Саржа равносторонняя двухремизная $y_2 = x$ (1/1)

Примечание. Плюсовые допуски по поверхностной плотности и числу нитей на 10 см не ограничиваются. Фильтровальная ткань должна применяться при температуре не более 75° С и перепаде давления не более 0,49 МПа.

Ткани применяют в керамической промышленности для декорирования изделий, перевода рисунка шелкотрафаретным методом и др.

Мелющие тела, бруски футеровочные

В качестве мелющих тел при мокром помоле масс, глазурей, ангобов, красок в шаровых мельницах используют природную кремневую гальку и искусственно изготовленные высокоглиноземистые (уралитовые) шары или цилиндрические тела.

Кремневая галька, представляющая собой округлые образования аморфной кремнекислоты, должна иметь:

однородную плотную структуру с раковистым матовым изломом, инородные включения и слоистость не допускаются;

кремнезема 97%, оксида железа 0,5—1,3%;

в изломе после обжига при температуре 1300—1350° С белый цвет. Допускаются сероватые, желтоватые и кремоватые оттенки, а также более темные поверхности толщиной до 1 мм, устраняемые при обкатке гальки перед использованием, железистые включения и прослойки не допускаются;

шаровидную, овальную или неправильную форму без впадин на поверхности;

диаметр 30—80 мм; размеры гальки овальной и неправильной формы не более 100 мм по наибольшему и не менее 30 мм по наименьшему сечениям;

твердость не ниже 7 (по шкале твердости Мооса).

Мелющими телами могут также служить шары диаметром 3—5 см, изготовленные из обычного, циркониевого или корундового фарфора и уралита (состав, %: глина 30, глинозем 62,8, доломит 7,2). Предел прочности при изгибе на 20° уралита составляет 21 МПа. Шары характеризуются плотностью 295—310 кг/м³, высокой твердостью и механической прочностью, низким коэффициентом истираемости и высоким шлифовальным действием. При их использовании производительность шаровых мельниц возрастает на 30—50%.

Износ кремневой гальки составляет 0,5—0,8%, износ шаров из обычного фарфора и уралита 2—4% от их массы.

Для сохранения массового содержания шаров в мельницах при каждой загрузке материалов добавляют мелющие тела в количестве соответственно их истираемости, составляющей для кремневой гальки 0,05%, для шаров из уралита — 0,025% от их массы за 1 ч работы мельницы.

Изношенные (диаметром менее 10 мм) шары удаляют. Мелющие тела, используемые впервые, предварительно обкатывают в течение 16 ч в шаровой мельнице, загруженной песком и водой, после чего их тщательно промывают и сортируют.

Оптимальное массовое соотношение размалываемых материалов, шаров и воды составляет 1 : (1,2—1,8) : 1; степень заполнения мельницы — 85—90%.

Футеровочные бруски (клепка), применяемые для внутренней облицовки шаровых мельниц, изготавливают из кремня, фарфора, стеатита или высокоглиноземистого уралита.

К кремневым футеровочным брускам предъявляют те же требования, что и к кремневой гальке. Размеры брусков колеблются от 200×90×90 до 200×120×80 мм в зависимости от размеров футеруемых мельниц.

При укладке кремневых брусков для раствора применяют цемент марки 400 или выше и чистый кварцевый песок. Для ускорения отверждения цементного раствора барабан через 10 ч после укладки футеровки закрывают деревянной крышкой и пропаривают в течение 14 ч. После суточной обкатки барабан и песок промывают водой.

Для специальных целей мельницы футеруют листовой резиной. В таких мельницах измельчают ZrO_2, BeO, плавленую магнезию. Для мокрого помола BeO применяют шары из бериллия; для плавленой магнезии — шары из плавленой же магнезии, для ZrO_2 — из плавленого диоксида циркония и для сухого помола — из карбида циркония.

Истираемость футеровочных брусков и мелющих материалов, определенная на круге Баушингера, г/см², дана ниже.

Кремень подольский	0,0042
Фарфор футеровочный	0,014—0,015
Силекс бельгийский	0,015
Песчаник:	
мелкозернистый	0,015
грубозернистый	0,033

Характеристика шаровых мельниц при помоле массы и глазури дана ниже.

Коэффициент загрузки при помоле:	
массы	1,5
глазури	2,0
Число рабочих циклов между пересортировками мелющих тел при помоле:	
массы	50
глазури	13
Потери, %:	
при пересортировке кремневой гальки . .	6—8
при первичной обкатке кремневой гальки .	5—6
Длительность службы кремневой футеровки, ч	6000

При помоле определяют следующие показатели:

норму расхода мелющих тел для помола массы $H_{м.т.м}$ на 1 т изделий

$$H_{м.т.м} = \frac{M_{ш.м}C_м}{100 - П_{об}}\left(K_{ист}T_м + \frac{П_{м.т}}{P_м}\right);$$

норму расхода мелющих тел для помола глазури $H_{м.т.г}$ и ангоба $H_{м.т.а}$ на 1 т продукции

$$H_{м.т.г} = \frac{ГC_г}{100 - П_{об}}\left(K_{ист}T_г + \frac{П_{м.т}}{P_г}\right);$$

$$H_{м.т.а} = \frac{AC_а}{100 - П_{об}}\left(K_{ист}T_а + \frac{П_{м.т}}{P_а}\right);$$

норму расхода мелющих тел на 1 т готовой продукции $H_{м.т}$ находят как сумму расхода их для помола массы, ангоба, глазури

$$H_{м.т} = H_{м.т.м} + H_{м.т.а} + H_{м.т.г};$$

массовое количество компонентов массы $M_{ш.м}$, предназначенных для помола в шаровых мельницах для получения 1 т готовой продукции,

$$M_{ш.м} = \frac{Mм_{ш.м}}{100};$$

где $м_{ш.м}$ — количество компонентов массы, измельченной в шаровых мельницах, %;

удельный расход, кг, брусков футеровочных на 1 т готовой продукции $H_{б.ф.м}$, ангоба $H_{б.ф.а}$ и глазури $H_{б.ф.г}$

$$H_{б.ф.м} = \frac{G_{ф.м}Mм_{ш.м}}{Q_мT_{ф.м}100};$$

$$H_{б.ф.а} = \frac{G_{ф.а}A}{Q_аT_{ф.а}}; \quad H_{б.ф.г} = \frac{G_{ф.г}Г}{Q_гT_{ф.г}};$$

общую норму расхода футеровочного материала

$$H_{б.ф} = H_{б.ф.м} + H_{б.ф.а} + H_{б.ф.г},$$

где $C_м$, $C_а$, $C_г$ — коэффициенты загрузки мелющих тел на 1 т измельчаемых массы, ангоба и глазури;
$K_{ист}$ — коэффициент истирания шаров, %/ч;
$T_м$, $T_а$, $T_г$ — длительность помола, ч, массы, ангоба, глазури;
$П_{м.т}$ — потери мелющих тел при пересортировке, % от массы загруженных шаров;
$П_{об}$ — потери мелющих тел при первичной обкатке, %;
$P_м$, $P_а$, $P_г$ — число циклов работы шаровых мельниц между очередной пересортировкой и перевеской мелющих тел при помоле массы, ангоба, глазури;
M, A, $Г$ — удельные расходы сухих массы, ангоба и глазури на производство 1 т готовой продукции, кг;
$G_{ф.м}$, $G_{ф.а}$, $G_{ф.г}$ — массы футеровки шаровых мельниц для помола масс, ангоба, глазури, кг/ч;
$T_{ф.м}$, $T_{ф.а}$, $T_{ф.г}$ — длительность службы футеровки при помоле массы, ангоба, глазури, ч;
$Q_м$, $Q_а$, $Q_г$ — производительность шаровых мельниц для помола массы, ангоба и глазури, кг/ч.

Расход мелющих тел на изготовление 1 т фарфора дан в табл. 9.5.

Таблица 9.5

Расход, кг/т, мелющих тел на изготовление 1 т фарфора

Мелющие тела	Для изготовления		Всего
	массы	глазури	
Кремневая галька	9,4	5,0	14,4
Футеровочные бруски	2,5	1,0	3,5

Сетки

Сетки предназначены для сит, применяемых при контроле размеров частиц измельченных и природных материалов при их обогащении, процеживании керамических суспензий и других материалов.

На с. 184 даны наиболее распространенные области применения сит в керамической промышленности (ГОСТ 3584—53).

Область применения	Номер сетки
Просеивание каменистых материалов, боя капселей, плит и др.	2; 1,25
Просеивание сырья, процеживание суспензии для изготовления огнеупорных изделий	1
Просеивание измельченного сырья для изготовления огнеприпасов, полевого шпата, кварца, черепка и др.	09 и 07
Просеивание сырья, полихлорвинила перед изготовлением форм	05
Просеивание гипса для изготовления форм перед растворением водой	045
Процеживание суспензии массы для изготовления огнеприпасов на основе глинозема, просеивание гипса для литья капов	0355
Процеживание суспензий керамических масс и глазурей из мешалок и шаровых мельниц перед подачей в сборники; просеивание гипсового щебня на вибросите или сите «Бурат» после измельчения на бегуне, дезинтеграторе, в шаровой мельнице и др.; контроль остатков на сите сырья, гипса, черепка, масс, глазурей и др. . .	02
Процеживание суспензии глазури	016
Заливка воды в шаровые мельницы через сетчатые фильтры	014
Процеживание суспензии глазури, заливка воды в шаровые мельницы	0125
Пропускание суспензии измельченных отощающих материалов через вибросито, слив кобальтовой глазури и др.	01
Изготовление трафарета фотохимическим методом; процеживание суспензии глазури через вибросито, подглазурных и надглазурных красок и др.	09
Контроль остатка молотого гипса на сите . .	0085
Изготовление трафарета фотохимическим методом и др., процеживание суспензии глазури через вибросито	0071
Контроль остатка на сите отощающих материалов, масс, суспензии глазури, красок и др.	0056
Контроль остатка на сите полихлорвинила, суспензии глазури, красок и др.	005

С е т к и п р о в о л о ч н ы е т к а н ы е с к в а д р а т н ы м и я ч е й к а м и изготавливают из термически обработанной проволоки, из сплавов цветных металлов контрольные *К* и высокой точности *В* (ГОСТ 3584-53): сетки № 2,5—0071 — из латуни марки Л80 (ГОСТ 1019—47), сетки № 0125—004 - из фосфористой бронзы (ГОСТ 5017—49). Переплетение проволок в сетках простое гладкое; для сеток № 015-004 — саржевое.

Номер сетки	Ширина, мм
2,5—016	1000, 1300, 1500
014—0071	1000, 1300
0063—004	1000

Длина сетки должна быть не менее 1 м.

Номер сетки соответствует размеру стороны ячейки в свету в миллиметрах и характеризует максимальный размер просеянных частиц. Номера сеток со стороной менее 1 мм обозначают без запятой после нуля.

С е т к и п р о в о л о ч н ы е т к а н ы е г л а д к и е с к в а д р а т н ы м и я ч е й к а м и о б щ е г о н а з н а ч е н и я (ГОСТ 3826—47) предназначены для разделения сыпучих тел по размеру зерна, для ограждения, для арматуры бетонных перегородок и т. д. Сетки изготавливают из стальной низкоуглеродистой термически обработанной проволоки (ГОСТ 3282-46) или из антикоррозийной стали.

В зависимости от диаметра проволоки изготавливают сетки малой М, нормальной Н, большой Б плотности. Ширина сетки от 600 до 2000 мм, длина кусков 2 и 5 м.

С е т к и ф и л ь т р о в ы е изготавливают из проволочной ткани, полученной переплетением проволоки основы (продольные проволоки) с проволокой утка (поперечные проволоки) без образования ячеек. Применяют для фильтрации, обезвоживания и сушки (ГОСТ 3187—46). Сетки фильтровые изготавливают из термически обработанных металлов и сплавов: стали низкоуглеродистой марок Ст. 0, Ст. 1, Ст. 3 (ГОСТ 380—50), Ст. 0,8, Ст. 10, Ст. 15, Ст. 20 (ГОСТ 1050—52); нержавеющей стали; стали типа армко; меди (ГОСТ 859-41); латуни марок Л68 и Л80 (ГОСТ 1019—47); фосфористой бронзы (ГОСТ 493—41); никеля и монельметалла (ГОСТ 492—52).

С е т к и и з р и ф л е н о й (к а н и л и р о в а н н о й) п р о в о л о к и с к в а д р а т н ы м и я ч е й к а м и предназначены для просеивания руд, кокса, каменных углей, строительных и других сыпучих материалов, а также для фильтрации суспензий в химической промышленности (ГОСТ 3306-62). Сетки изготавливают из холоднотянутой стальной углеродистой пружинной проволоки классов II и III (ГОСТ 9389—60), а также из холоднотянутой стальной низкоуглеродистой проволоки общего назначения (ГОСТ 3282-46) шириной 1000, 1250, 1500, 1750, 2000, 2500 мм; длиной 1000—5000 мм.

В табл. 9.6—9.11 приведены основные характеристики отечественных и зарубежных сеток.

Номер стандартной американской сетки соответствует числу отверстий на дюйм (25,4 мм) — число МЕШ, номер стандартной немецкой сетки — числу отверстий на 1 см.

Наиболее распространены в производстве тонкой керамики сетки проволочные из сплавов цветных металлов (ГОСТ 3584—53).

Удельный расход латунной или медной сетки для процеживания массы $H_{с.м}$, ангоба $H_{с.а}$ и глазури $H_{с.г}$, м², на 1 т готовой продукции определяют по формулам:

$$H_{с.м} = \frac{f_{с.м} M n_м}{Q_{с.м} T_{с.м}\left(1 - \frac{П_р}{100}\right)}; \quad H_{с.а} = \frac{f_{с.а} A n_а}{Q_{с.а} T_{с.а}\left(1 - \frac{П_р}{100}\right)};$$

$$H_{с.г} = \frac{f_{с.г} Г n_г}{Q_{с.г} T_{с.г}\left(1 - \frac{П_р}{100}\right)},$$

где $f_{с.м}$, $f_{с.а}$, $f_{с.г}$ — площадь сетчатого полотна, натягиваемого на рамки вибросит для обогащения массы, ангоба и глазури, м²;
M, A, $Г$ — удельный расход сухих массы, ангоба, глазури на 1 т готовой продукции, кг/т;
$n_м$, $n_а$, $n_г$ — кратность процеживания массы, ангоба, глазури;
$Q_{с.м}$, $Q_{с.а}$, $Q_{с.г}$ — производительность вибросит при процеживании массы, ангоба, глазури, кг/ч (по сухой массе);
$T_{с.м}$, $T_{с.а}$, $T_{с.г}$ — длительность службы латунной (медной) сетки при процеживании массы, ангоба, глазури, ч;
$П_р$ — потери сетчатого полотна при раскрое, %.

Таблица 9.6

Основная характеристика сетки проволочной тканой с квадратными ячейками контрольной и высокой точности (ГОСТ 3584—53)

Номер сетки	Диаметр проволоки, мм	Число проволок на 1 дм сетки	Число ячеек на 1 см² сетки	Живое сечение сетки, %	Номинальный размер ячейки в свету, мм	Масса 1 м² сетки, кг: латунной	Масса 1 м² сетки, кг: из фосфористой бронзы
2,6	0,50	32,3	10,4	70,3	—	1,14	—
2,5	0,50	33,3	11,2	70,0	2,50	1,18	—
2	0,50	40	16	64,0	2,00	1,41	—
1,6	0,45	49	23,8	60,8	1,60	1,39	—
1,25	0,40	59	34,6	58,5	1,25	1,33	—
1	0,35	74	54,9	55,0	1,00	1,28	—
09	0,35	80	64	51,3	0,900	1,38	—
085	0,30	87	75,5	54,6	—	1,10	—
08	0,30	91	82,6	53,0	0,800	1,20	—
07	0,30	90	98	48,0	0,700	1,27	—
063	0,25	114	130	48,0	0,630	1,00	—
06	0,25	118	139	49,8	—	1,04	
056	0,23	126,5	160	51,0	0,560	0,97	—
05	0,22	139	193	48,2	0,500	0,94	—
045	0,18	159	252	50,9	0,450	0,72	—
042	0,15	175,5	308	54,0	—	0,55	—
04	0,15	182	331	53,0	0,400	0,58	—
0355	0,15	200	400	49,0	0,355	0,63	—
0315	0,14	222	494	46,0	0,315	0,61	
028	0,14	238	567	44,5	0,280	0,65	—
025	0,13	264	694	43,3	0,250	0,62	—
0224	0,13	278	763	40,8	0,224	0,66	—
02	0,13	303	918	36,7	0,200	0,72	—
018	0,13	323	1 040	33,8	0,180	0,76	—
016	0,12	385	1 480	32,7	0,160	0,72	—
015	0,10	400	1 600	36,0	—	0,53	—
014	0,69	435	1 890	38,0	0,140	0,56	—
0125	0,09	465	2 130	33,8	0,125	0,54	0,53
0112	0,08	515	2 630	34,7	0,112	0,46	0,46
0105	0,075	566	3 140	34,0	—	0,43	0,43
01	0,07	588	3 450	34,6	0,100	0,40	0,40
009	0,07	625	3 900	31,6	0,090	0,43	0,43
0085	0,065	667	4 450	32,1		0,40	0,39
008	0,055	740	5 476	30,0	0,080	0,30	0,30
0075	0,065	714	5 100	28,7	—	0,42	0,42
0071	0,055	800	6 400	31,4	0,071	—	0,33
0063	0,045	910	8 270	34,9	0,063	—	0,25
006	0,04	1 000	10 000	36,0	—	—	0,22
0056	0,04	1 040	10 085	32,0	0,056	—	0,24
005	0,035	1 180	13 900	31,0	0,050	—	0,21
0045	0,035	1 250	15 000	29,8	0,045	—	0,22
004	0,03	1 430	20 450	28,0	0,040	—	0,21

Таблица 9.7

Характеристика сетки саржевой прядковой (ГОСТ 3187—46)

Номер сетки	Номинальный диаметр проволоки, мм: по основе	Номинальный диаметр проволоки, мм: по утку	Номинальное число прядей на 1 дм: по основе	Номинальное число прядей на 1 дм: по утку	Номинальное число нитей в пряди: по основе	Номинальное число нитей в пряди: по утку
105	0,12	0,18	105	118	8	5
114	0,11	0,16	114	125	8	5
128	0,1	0,15	128	135	8	5

Таблица 9.8

Характеристика сеток фильтровальных гладких и саржевых (ГОСТ 3187—46)

Номер сетки	Сетки гладкие: Номинальный диаметр проволоки, мм: по основе	Сетки гладкие: Номинальный диаметр проволоки, мм: по утку	Сетки гладкие: Номинальное число нитей на 1 дм: по основе	Сетки гладкие: Номинальное число нитей на 1 дм: по утку	Сетки саржевые односторонние: Номинальный диаметр проволоки, мм: по основе	Сетки саржевые односторонние: Номинальный диаметр проволоки, мм: по утку	Сетки саржевые односторонние: Номинальное число нитей на 1 дм: по основе	Сетки саржевые односторонние: Номинальное число нитей на 1 дм: по утку	Сетки саржевые двусторонние: Номинальный диаметр проволоки, мм: по основе	Сетки саржевые двусторонние: Номинальный диаметр проволоки, мм: по утку	Сетки саржевые двусторонние: Номинальное число нитей на 1 дм: по основе	Сетки саржевые двусторонние: Номинальное число нитей на 1 дм: по утку
24	0,7	0,4	24	250	1,2	0,7	24	286	1	0,6	24	250
28	0,6	0,4	28	250	—	—	—	—	—	—	—	—
32	0,6	0,4	32	250	0,9	0,6	32	332	0,7	0,5	32	300
36	0,5	0,4	36	250	—	—	—	—	—	—	—	—
40	0,5	0,32	40	312	0,7	0,5	40	400	0,6	0,4	40	375
44	0,45	0,3	44	333	—	—	—	—	—	—	—	—
48	0,45	0,3	48	333	0,6	0,45	48	444	0,5	0,35	48	428
52	0,45	0,28	52	358	—	—	—	—	—	—	—	—
56	0,4	0,28	56	358	0,5	0,37	56	540	0,4	0,3	56	499
60	0,4	0,28	60	358	—	—	—	—	—	—	—	—
64	0,35	0,22	64	454	0,45	0,3	64	666	0,37	0,28	64	537
68	0,32	0,22	68	454	—	—	—	—	—	—	—	—
72	0,3	0,2	72	500	0,4	0,25	72	800	0,35	0,22	72	680
76	0,3	0,2	76	500	—	—	—	—	—	—	—	—
80	0,28	0,18	80	555	0,35	0,2	80	1000	0,3	0,2	80	750
90	0,28	0,16	90	625	0,3	0,2	90	1000	—	—	—	—
100	0,25	0,16	100	625	0,25	0,18	100	1100	—	—	—	—
120	0,22	0,16	120	625	0,25	0,16	120	1250	0,25	0,18	120	832
160	0,2	0,14	160	714	0,2	0,16	160	1250	0,22	0,16	160	937
200	0,18	0,12	200	833	0,12	0,14	200	1428	0,20	0,14	200	1070

Общий удельный расход сетки H_c рассчитывают по формуле

$$H_c = H_{c.\,м} + H_{c.\,а} + H_{c.\,г}.$$

По нормам потери при раскрое латунной сетки составляют для фарфора, фаянса и майолики 5%.

Для ситового обогащения массы, глазури и ангоба нормы расхода сетки равны соответственно 0,023; 0,002 и 0,025 м²/т.

Длительность службы сетки на виброситах при процеживании массы составляет примерно 28 ч; глазури — 40 ч.

Таблица 9.9

Характеристика сетки проволочной тканой гладкой с квадратными ячейками общего назначения (ГОСТ 3826—47)

Номер сетки	Номинальный размер ячейки в свету, мм	Номинальный диаметр проволоки, мм	Плотность
20	20	1,6; 3	М
18	18	1,6	М
		3	Н
16	16	1,6	М
		3	Н
14	14	1,4	М
		2,5	Н
12	12	1,2	М
		2,5	Н
11	11	1,2	М
		2,5	Н
10	10	1	М
		2,5	Н
9	9	1	М
		2,2	Н
3,2	3,2	0,45	М
		0,9; 1,2	Н
2,8	2,8	0,4	М
		0,7; 1	Н
2,5	2,5	0,4; 0,5; 0,7	Н
2,2	2,2	0,45; 0,6; 0,8	Н
2	2	0,4; 0,5; 0,6	Н
		1,2	Б
1,8	1,8	0,4; 0,5; 0,7	Н
1,6	1,6	0,3; 0,4; 0,45	Н
1,4	1,4	0,3; 0,35	Н
		0,65	Б
1,2	1,2	0,28; 0,35; 0,4	Н
1,1	1,1	0,28; 0,35; 0,4	Н

Номер сетки	Номинальный размер ячейки в свету, мм	Номинальный диаметр проволоки, мм	Плотность
8	8	0,7; 1,2	М
		1,8	Н
7	7	0,7	М
		1,2; 1,8	Н
6	6	0,7	М
		1,2; 2	Н
6	6	0,7	М
		1,6; 2	Н
5,5	5,5	0,5	М
		1,6; 2	Н
5	5	0,7	М
		1,4	Н
		2,2	Б
4,5	4,5	0,5	М
		1; 1,8	Н
4	4	0,6	М
		1; 1,4	Н
3,5	3,5	0,7: 1; 1,2	Н
1	1	0,25; 0,3; 0,35	Н
0,9	0,9	0,25; 0,3	Н
		0,4	Б
0,8	0,8	0,22; 0,28; 0,3	Н
0,7	0,7	0,2; 0,25	Н
		0,3	Б
0,63	0,63	0,22; 0,25	Н
		0,28	Б
056	0,56	0,22	Н
		0,25; 0,28	Б
0,5	0,5	0,22; 0,25; 0,3	Б
045	0,45	0,2; 0,25	Б
04	0,4	0,2; 0,25	Б

Таблица 9.10

Характеристика сеток из рифленой проволоки с квадратиыми ячейками (ГОСТ 3306–62)

Номер сетки	Номинальный размер ячейки в свету, мм	Номинальный диаметр проволоки, мм	Номер сетки	Номинальный размер ячейки в свету, мм	Номинальный диаметр проволоки, мм	Номер сетки	Номинальный размер ячейки в свету, мм	Номинальный диаметр проволоки, мм
Сетки простые			Сетки с промежуточным рифлением			Сетки комбинированные		
4	4	1,6	25	25	4,5	3	3	1,2
5	5	2	32	32	5	4	4	1,6
6	6	1,8 и 2,2	35	35	5	6	6	2,2
8	8	3	40	40	5 и 6	8	8	3
10	10	3	45	45	5	10	10	3
12	12	3 и 4	50	50	6	12	12	3
13	13	3	55	55	6 и 10	13	13	3
15	15	3	60	60	6; 8 и 10	16	16	3,6
16	16	5	70	70	6; 8 и 10	20	20	3,6
20	20	5	75	75	10	22	22	3 и 4
25	25	5 н 6	80	80	10	25	25	3,6 и 4,5
			100	100	10	28	28	3,6 и 4,5

Таблица 9.11

Характеристика зарубежных сеток

США			ГДР		
Номер сетки	Размер ячейки, мм	Число ячеек на 1 см²	Номер сетки	Размер ячейки, мм	Число ячеек на 1 см²
—	—		1	6,00	1
5	4	3,0	—	—	—
6	3,6	4,2	2	3,00	4
7	2,83	6	·	·	—
8	2,38	8	—	·	—
10	2,00	11	3	2,00	9
12	1,68	17	—	—	—
·	·	—	4	1,50	16
14	1,41	20	—	—	—
16	1,19	30	5	1,20	25
18	1,0	49	6	1,02	36
20	0,84	64	—		—
—	—	—	8	0,75	64
25	0,71	25	—	—	—
30	0,59	100	10	0,60	100
—	—	—	11	0,54	121
35	0,50	144	12	0,49	144
40	0,42	196	14	0,43	196
—	—	—	16	0,385	256
45	0,35	256	—	—	

Продолжение табл. 9.11

США			ГДР		
Номер сетки	Размер ячейки, мм	Число ячеек на 1 см²	Номер сетки	Размер ячейки, мм	Число ячеек на 1 см²
50	0,297	400	20	0,3	400
60	0,250	529	24	0,25	576
70	0,210	729	30	0,20	900
80	0,177	961	—	—	—
100	0,149	1 521	40	0,150	1 600
120	0,125	2 210	50	0,120	2 500
140	0,105	3 480	60	0,102	3 600
170	0,088	4 490	70	0,088	4 900
200	0,074	6 240	80	0,075	6 400
—	—	—	90	0,066	8 100
230	0,062	9 604	—	—	—
—	—	—	100	0,060	10 000
270	0,053	12 100	—	—	—
327	0,044	16 130	—	—	—

Заглаживающие материалы

Заглаживающие материалы используют для отделки поверхности отформованных изделий, а также при нанесении деколи и промывке переводных рисунков. К заглаживающим материалам относятся естественная морская губка и синтетические эластичные пористые материалы (пенополиуретан и др.).

Естественную морскую (греческую) губку добывают у берегов Адриатического и Эгейского морей. Она представляет собой скелет морских организмов, специально обработанный. Губка обладает упругостью, мягкостью, впитываемостью, водопоглощением, высокой механической прочностью. Водопоглощение ее превышает собственную массу более чем в 30 раз. Цвет губки соломенный с красноватыми и коричневатыми оттенками. Форма губки может быть круглой, плоской, тарелкообразной и др. Размер губки 100—150 мм в поперечнике. Губка не должна содержать посторонних включений (камней, известняка и др.), должна иметь однородную волокнистую ткань, водопоглощение — не менее 12-кратного количества.

Удельный расход губки на оправку и отделку отформованных и отлитых изделий $H_{г.ф}$, а также на декорирование изделий $H_{г.д}$ на 1 т готовой продукции г, определяют по формулам

$$H_{г.ф} = \frac{N(c_1n_1 + c_2n_2 + \dots + c_nn_n)}{100\left(1-\frac{П_б}{100}\right)\left(1-\frac{П_п}{100}\right)\left(1-\frac{П_у}{100}\right)\left(1-\frac{П_ф}{100}\right)} + NK_фc_{ср};$$

$$H_{г.д} = \frac{NDc_д}{100\left(1-\frac{П_{о.д}}{100}\right)\left(1-\frac{П_д}{100}\right)} + \frac{NK_дc_дD}{100},$$

где N — число изделий заданного ассортимента на 1 т готовой продукции, тыс. шт.;
$K_ф$, $K_д$ — коэффициенты расхода губки с учетом технологических отходов и отходов при обжиге и раскраске изделий;
$n_1, n_2, \dots, n_n$ — соотношение количеств отдельных видов изделий в общем объеме выпуска, %;
$c_1, c_2, \dots, c_n$ — удельный расход губки на 1000 шт. изделий по видам ассортимента, %;

$c_{ср}$ — средний удельный расход губки на 1000 шт. изделий по видам ассортимента, г;
$П_б$, $П_п$, $П_у$, $П_ф$ — потери от боя и технологические отходы при политом и утельном обжиге и изготовлении изделий (формование, литье), %;
D — количество изделий, декорированных деколью, печатью и другими методами, %;
$c_д$ — удельный расход губки на 1 т изделий, декорированных деколью, печатью и т. д., г;
$П_{о.д}$, $П_д$ — отходы в виде боя и неисправимого брака при закреплении красок в обжиге и декорировании изделий, %.

Общий удельный расход губки $H_г$, г, на отделку полуфабриката и на декорирование изделий деколью и печатью определяют по формуле

$$H_г = H_{г.ф} + H_{г.д}.$$

Удельный расход губки для обработки 1000 шт. отформованных и отлитых изделий составляет примерно для тарелок 8 г; для блюдец 1,5 г; чашек и кружек 1,5 г; чайников 3,6 г; мелких изделий 1,2 г; крупных изделий 10 г. Общий расход губки составляет 22,9 г т. Удельный расход губки на 1000 шт. изделий, декорированных деколью и печатью, составляет примерно 1 г. Общий расход губки составляет 3,1 г т. Расход губки на все производство составляет 26 г т.

Пенополиуретан эластичен при температурах минус 15 плюс 100° С, негигроскопичен, стоек к действию бензина и смазочных масел, не горит.

Плотность, кг/м³ . . . . . . 25—60
Размер пор, мм . . . . . . 0,4—3,2
Предел прочности при растяжении, Па . . . . $12 \cdot 10^4$

Характеристика водной вытяжки пенополиуретана дана ниже.

pH . . . . 5,5—7,0
Содержание ионов, %:
Cl^- 0,03
SO_4^{2-} 0,05

Пенополиуретан отвечает требованиям МРТУ 6-05-1150—68.

Смазки, масла, мастики и другие материалы

Для защиты металлических поверхностей оборудования от коррозии, смазки, уплотнения вакуумных установок и др., а также для технологических целей применяют различные смазки, масла, мастики и другие материалы органического происхождения. Их характеристики приведены на с. 191—193 и в табл. 9.12—9.19.

Физико-техническая характеристика смазки УН (технического вазелина) (ГОСТ 782—59)

Назначение . . . . Для защиты металлических поверхностей от коррозии, смазки, для технологических целей
Внешний вид . . . . Однородная мазь от светло- до темно-коричневого цвета (ГОСТ 782—59)
Температура каплепадения, °С, не менее . . . . 54 (ГОСТ 6793—53)
Кинематическая вязкость при температуре 70° С, м²/с, не менее . . . 0,002 (ГОСТ 33—53)
Испытание на коррозию . . . . . Выдерживает (ГОСТ 5757—51)
Кислотное число на 1 г смазки, мг/КОН, не более . . . . 0,28 (ГОСТ 5985—59)

Вазелин технический изготавливают сплавлением в любых соотношениях петролатума (ГОСТ 4096—54) и петролатума из сернистой нефти (ГОСТ 4096—54), парафина (ГОСТ 784—53) и церезина (ГОСТ 2488—47) с маслами индустриальными (ГОСТ 1707—51 и ГОСТ 2854—51), цилиндровым П (ГОСТ 1841—51), кубовыми отходами приборных масел (ГОСТ 1707—51) и тяжелыми парафиновыми и озокеритовыми дистиллятами. Технический вазелин является универсальной низкоплавкой смазкой.

Техническая характеристика вакуумной смазки (ГОСТ 9645—61)

Назначение	Для уплотнения стеклянных и металлических подвижных соединений вакуумных установок
Внешний вид	Однородная липкая мазь от желтого до темно-коричневого цвета с характерной для каучука структурой (ГОСТ 9645—61)
Температура каплепадения, °С, не менее	50 (ГОСТ 6793—53)
Состав, %:	
каучук натуральный	15±1
церезин (ГОСТ 2488—47) всех марок, кроме 57	20±1
остаток после вакуумной разгонки вазелинового медицинского масла (ГОСТ 3164—52) вязкостью при температуре 50° С 65—120 сСт и температурой вспышки не менее 234° С, очищенный до светло-желтого цвета	65±1
Содержание механических примесей	Отсутствуют (ГОСТ 9645—61)

Техническая характеристика консистентной смазки МС-70 (ГОСТ 9762—61)

Назначение	Для смазки узлов трения и антикоррозийного покрытия механических поверхностей приборов и механизмов
Внешний вид	Однородная мазь, в тонком слое прозрачная, от светло- до темно-коричневого цвета, при растяжении между пальцами дает небольшой ус (ГОСТ 9762—61)
Температура каплепадения, °С, не менее	80 (ГОСТ 6793—53)
Динамическая вязкость при температуре 0° С и среднем градиенте скорости деформации 10 $с^{-1}$, Па·с, не более	200 (ГОСТ 7163—54)
Пенетрация при температуре 20° С	210—275 (ГОСТ 5346—50)
Предел прочности при растяжении при температуре 50° С, Па	0,2
Содержание водорастворимых кислот и щелочей	Отсутствуют (ГОСТ 6307—60)
Содержание воды, %, не более	0,1 (ГОСТ 1044—41)
Зольность, %	2,9—3,5 (ГОСТ 1461—59)
Содержание механических примесей	Отсутствуют (ГОСТ 6479—53)

Состав, %:	
стеарин технический дистиллированный, температура застывания не ниже 52° С (ГОСТ 6484—53)	8±0,3
гидрооксид бария (реактив) (ГОСТ 4107—48)	До полного омыления
стеарат алюминия	5±0,5
церезин марки 80 (ГОСТ 2488—47)	5±0,5
полиизобутилен относительной молекулярной массы 135 000—225 000	0,008—0,01
масло приборное МВП (ГОСТ 1805—51)	Недостающее до 100% количество

Таблица 9.12

Техническая характеристика заливочного вакуумного состава (ГОСТ 9647—61)

Показатель	Хрупкий состав	Пластичный состав	Метод испытаний
Внешний вид	Однородная твердая масса от светло-желтого до коричневого цвета	Однородная твердая масса черного цвета	—
Температура каплепадения, °С, не менее	65	65	ГОСТ 6793—53
Глубина проникания иглы при температуре 25° С, мм, не менее	2,0	5,0	ГОСТ 2400—51
Содержание воды	Отсутствует		ГОСТ 1044—41
Испытание на клеящую способность	Выдерживает		ГОСТ 9647—61
Состав, %:			
канифоль сосновая (ГОСТ 797—55)	80±1	75±1	—
церезин (ГОСТ 2488—47) всех марок, кроме 57	20±1	—	—
озокерит при температуре каплепадения не менее 75° С	—	10±1	—
битум (ГОСТ 6617—56) марки IV	—	5±1	—
остаток после вакуумной разгонки вазелинового медицинского масла (ГОСТ 3164—52) вязкостью при температуре 50° С (65—120)10^{-4} м²/с и температурой вспышки не менее 234° С, очищенный до светло-желтого цвета	Недостающее до 100% количество		—

Заливочный вакуумный состав применяют для скрепления редко разбираемых соединений вакуумных установок.

Техническая характеристика масла авиационного МС-20с (ГОСТ 9320—60)

Кинематическая вязкость при температуре 100° С, м²/с, не менее	0,002 (ГОСТ 33—53)
Отношение кинематической вязкости при температуре 50° С к кинематической вязкости при температуре 100° С, не более . . .	7,6
Индекс вязкости	Не менее 85 (ГОСТ 9320—60)
Коксуемость, %, не более	0,45 (ГОСТ 5987—51)
Кислотное число на 1 г масла, мг/КОН, не более	0,05 (ГОСТ 5985—59)
Зольность, %, не более	0,003 (ГОСТ 1461—59)
Содержание:	
селективных растворителей	Отсутствуют (ГОСТ 1057—59)
водорастворимых кислот и щелочей	» (ГОСТ 6307—52)
механических примесей . . .	» (ГОСТ 6370—59)
воды	» (ГОСТ 1547—42 и ГОСТ 2477—44)
Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С, не менее	250 (ГОСТ 6356—52)
Разность температур вспышки в открытом и закрытом тиглях, °С, не более	22 (ГОСТ 4333—48 и ГОСТ 6356—52)
Температура застывания, °С, не более	—18 (ГОСТ 1533—42)
Коррозийность на пластинках из свинца марки С-2 (ГОСТ 3778—56), кг/м²·10⁻³, не более	15 (ГОСТ 8245—56)
Термоокислительная стойкость по методу Папок при температуре 250° С, мин, не менее	17 (ГОСТ 4953—49)
Содержание серы, %, не более	1,0 (ГОСТ 8657—57)
Плотность, кг/м³, не более . . .	895 (ГОСТ 3900—47)

Масло заливают в трансформаторы, масляные выключатели и другую высоковольтную аппаратуру, а также используют в производстве керамических красок.

Масло трансформаторное сернокислой очистки (ГОСТ 982—53) содержит 0,2% депрессатора [Азербайджанского научно-исследовательского института (АзНИИ)].

Таблица 9.13

Техническая характеристика масла трансформаторного (ГОСТ 982 –54)

Показатель	Трансформаторное масло с присадкой ВТИ-1	Трансформаторное масло	Метод испытаний
Кинематическая вязкость, м²/с, не более, при температуре:			
20° С	0,003	30,0	ГОСТ 33—53
50° С	0,001	9,6	ГОСТ 33—53

Продолжение табл. 9.13

Показатель	Трансформаторное масло с присадкой ВТИ-1	Трансформаторное масло	Метод испытаний
Кислотное число на 1 г масла, мг/КОН, не более	0,03	0,05	ГОСТ 5985—51
Осадок после окисления, %, не более	0,05	0,10	ГОСТ 981—52
Кислотное число после окисления на 1 г масла, мг/КОН, не более	0,20	0,35	ГОСТ 981—52
Зольность, %, не более . . .	0,005	0,005	ГОСТ 1461—52
Содержание:			
водорастворимых кислот и щелочей	Отсутствуют	Отсутствуют	ГОСТ 5307—52
механических примесей	Отсутствуют	Отсутствуют	ГОСТ 6370—59
Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С, не менее	135	135	ГОСТ 5355—52
Температура застывания, °С, не более	—45	—45	ГОСТ 1533—42
Нагревая проба с подкислением, баллы, не более . . .	2	2	ГОСТ 6473—53
Содержание присадки ВТИ-1, %	0,009—0,015	—	ГОСТ 5448—53
Прозрачность при температуре 5° С		Прозрачно *	—

* Масло, налитое в стеклянную пробирку диаметром 30—40 мм, при охлаждении до температуры 5° С должно остаться прозрачным.

Техническая характеристика ацетона реактива «Чистый для анализа» (ГОСТ 2603—51)

Относительная молекулярная масса	58,0
Плотность, кг/м³, не более	792,4
Температура при давлении 10^5 Па, при которой отгоняется не менее 95% препарата, °С	55,5—57,5
Содержание ацетона, %, не менее	99,0
Содержание, %:	
нелетучего остатка	0,001
кислоты в пересчете на CH_3COOH	0,002
Щелочность в пересчете на ОН . .	0,001
Характеристика	Легковоспламеняющаяся жидкость с характерным запахом

Примечание. Эфиры в пересчете на CH_3COOCH_3, альдегиды, спирты, вещества, восстанавливающие марганцовокислый калий, нерастворимые в воде органические примеси определяют по ГОСТ 2603—51.

Таблица 9.14

Техническая характеристика ацетона технического (ГОСТ 2768—60)

Показатель	Марка А	Марка Б
Растворимость в дистиллированной воде	Опалесценция	отсутствует
Плотность, кг/м^3	791—794	790—793
Содержание кетонов в пересчете на ацетон CH_3COOCH_3, %, не менее	99,5	98,5
Температура, при которой отгоняется 95% ацетона, °С	55,5—56,5	55,5—57,0
Кислотность в пересчете на уксусную кислоту CH_3COOH, %, не более	0,002	0,003
Содержание нелетучего остатка, %, не более	0,002	0,003
Содержание влаги, %, не более	0,5	1,5
Стойкость к окислению марганцовокислым калием, ч	2	0,5

Примечание. Щелочность испытывают по ГОСТ 2768—60.

Техническая характеристика нафтализола (ГОСТ 10243—40)

Определение	Раствор фенолов (смесь бензофенола, трикрезола и ксиленолов) в нафтеновом мыле (мылонафте)
Рецепт, мас. ч.:	
фенолокрезолы каменноугольной смолы	33 } Смешиваются при температуре около 85° С
нафтеновое мыло керосиновой фракции нефти, содержащее около 45% чистых нафтеновых кислот	67 }
Внешний вид	Однородная маслообразная черно-бурая жидкость; в тонком слое проходящего света прозрачна
Плотность, кг/м^3	1040—1080
Растворимость	Растворяется в воде и спирте во всех соотношениях. Водные 1—10%-ные растворы нафтализола прозрачны, допускается опалесценция
Содержание, %, не более:	
свободной щелочи в пересчете на КОН	1
воды	32
фенолокрезолов	32±3

Таблица 9.15

Техническая характеристика керосина тракторного (ГОСТ 1842—52)

Показатель	Керосин тракторный	Керосин тракторный высокооктановый	Метод испытаний
Октановое число, не ниже	40	45	ГОСТ 511—52
Фрикционный состав:			
при температуре, °С, перегоняется:			
10%	Не менее 110— не более 180	Не менее 110	ГОСТ 2177—48
50%	Не менее 190		ГОСТ 2177—48
90%	Не менее 190— не более 275	Не менее 240	ГОСТ 2177—48
98%	Не более 300	Не более 290	ГОСТ 2177—48
Кислотность на 100 мл керосина, мг/КОН, не более	4,5		ГОСТ 6041—51
Зольность, %, не более	0,005		ГОСТ 1461—52
Содержание смол в 100 мл керосина, мг, не более	40		ГОСТ 1567—52
Содержание серы, %, не более	1,0		ГОСТ 1771—48
Испытание на медную пластинку	Выдерживает		ГОСТ 6321—52

Примечание. Водорастворимые кислоты и щелочи, механические примеси и вода отсутствуют.

Таблица 9.16

Техническая характеристика синтетического этилового спирта (ГОСТ 9674—61)

Показатель	Очищенный	Для производства дивинила
Внешний вид	Бесцветная, прозрачная, не содержащая механических примесей жидкость	
Содержание этилового спирта (крепость), %, не менее	95,0	92,0
Содержание, %:		
изопропилового спирта, не более	0,05	0,2
диэтилового эфира	Не допускается	Не более 1,0
Содержание, мг/л, не более:		
сернистых соединений в пересчете на серу	» »	Не нормируется
нерастворимых в воде веществ (полимеров)	5	500
сухого остатка	10	10
сложных эфиров в пересчете на уксусноэтиловый эфир	250	250

Примечание. Содержание ацетилена не допускается.

Техническая характеристика олифы глифталевой (ГОСТ 8040—56)

Определение	Продукт взаимодействия растительных масел, глицерина и фталевого ангидрида с добавлением сиккатива и уайт-спирита
Назначение	Для разведения густотертых красок
Вязкость по вискозиметру ВУ при температуре 20° С, °ВУ	8—14
Содержание пленкообразующего вещества, %, не менее	50
Содержание растворителя, %, не более	50
Кислотное число, мг/КОН, не более	12
Отстой в течение 24 ч при температуре 20° С, %, не более	1
Прозрачность после отстоя в течение 24 ч при температуре 20° С	Полная. Допускается опалесценция
Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С, не менее	32
Содержание смоляных кислот	Отсутствуют
Время высыхания при температуре 18—22° С и относительной влажности воздуха 60—70%, ч, не более	24
Предел прочности пленок при изгибе по шкале гибкости, мм, не более	1
Водостойкость пленки	Достаточная

Для изготовления глифталевой олифы применяют следующие материалы:

растворимые масла: подсолнечное (ГОСТ 1129—55), соевое (ГОСТ 7825—55) с содержанием золы не более 0,02%, рыжиковое с содержанием золы не более 0,08% и льняное (ГОСТ 5791—51) с содержанием золы не более 0,05%;

глицерин дистиллированный (ГОСТ 6824—54) динамитный;

ангидрид фталевый (ГОСТ 7119—54);

глет свинцовый (ГОСТ 5539—50) марки 1;

уайт-спирит (ГОСТ 3134—52);

сиккативы — свинцовый, марганцовый и кобальтовый, изготовленные на маслах с содержанием не менее трех активных металлов.

В народном хозяйстве применяют нефтяные высокоочищенные парафины марок $В_1$ 50—52, $В_2$ 52—54, $В_3$ 54—56 и $В_4$ 56—58 (ГОСТ 16960—71), а также для производства жирных кислот—марки Т (технический очищенный); для производства синтетических жирных кислот—марки С (для синтеза); для производства спичек—марки Нс (неочищенный); для различных целей — марки Нв (неочищенный высокоплавкий).

Нефтяные парафины характеризуются кристаллическим строением и белым цветом. Парафин Нс имеет желтый цвет, Нв — от светло-желтого до светло-коричневого. Очищенные парафины не имеют запаха.

Требования к парафинам приведены в табл. 9.19.

Таблица 9.17

Техническая характеристика глицерина различных марок (ГОСТ 6259—82)

Показатель	Чистый для анализа	Для микроскопии	Чистый
Формула	$CH_2OH—CHOH\ CH_2OH$		
Определение	Густая прозрачная бесцветная гигроскопическая жидкость, смешивающаяся с водой		
Относительная молекулярная масса	92,09		
Коэффициент преломления n_D^{20}	1,4728—1,4744		1,4710 1,4744
Цвет	Выдерживается по ГОСТ 6259—52		
Остаток после прокаливания (в виде сульфатов), %	0,001	0,001	0,002
Примеси, %:			
хлоридов Cl	0,00025	0,0005	0,002
общее количество сульфатов, тиосульфатов, сульфидов, сульфитов SO_4	0,01	0,02	0,02
тяжелых металлов сероводородной группы Pb	0,0001	0,0005	0,0005
эфиров жирных кислот в пересчете на $C_3H_7COOC_2H_5$	0,1	0,1	0,2
мышьяка As	0,00005	0,00005	0,0002

Примечание. Вещества, обугливаемые серной кислотой, сахарозу и глюкозу, вещества, восстанавливающие аммиачный раствор серебра, реакцию водного раствора испытывают по ГОСТ 6259—52.

Таблица 9.18

Техническая характеристика канифоли сосновой (ГОСТ 797—41)

Показатель	Сорт высший	Сорт первый	Сорт второй
Формула	$C_{20}H_{30}O_2$		
Определение	Стекловидная масса, полученная при отгонке смеси смоляных кислот с водяным паром летучей части сосновой смолы. Добывается подсечкой сосны или экстракцией соснового осмола бензином		
Внешний вид	Прозрачная стекловидная масса		
Цвет	Светлый	Желтый	Темно-оранжевый
Содержание, %, не более			
влаги	0,3	0,4	0,5
золы	0,05	0,05	0,07
механических примесей	0,05	0,10	0,10
неомыляемых веществ	6	8	10
Температура размягчения, °С, не менее	68	65	52
Кислотное число, не менее	168	160	150

Примечание. Канифоль применяют в производстве красок и для других целей.

Таблица 9.19

Требования к нефтяным парафинам

Показатель	Нормы для марок									ГОСТ
	B_1 50—52	B_2 52—54	B_3 54—56	B_4 56—58	Т с государственным Знаком качества	Т	С	Нс	Нв	
Температура плавления, °С	50—52	52—54	54—56	56—58	52	50	45—52	42—50	57—64	ГОСТ 4255—48; для марок С, Нс и Нв — ГОСТ 16960—71
Содержание масла, %, не более	0,8	0,5	0,5	0,5	1,8	2,3	2,2	5,0	2,3	ГОСТ 13577—71
Устойчивость цвета, сутки	7	7	7	7	4	4	Не определяется			ГОСТ 13577—71
Глубина проникания иглы при нагрузке 1 Н, мм, не более	18	16	14	13	Не определяется				20	ГОСТ 16960—71
Фракционный состав:										
при t начала перегонки, С, не ниже	Не определяется						320	Не определяется		ГОСТ 10120—71
до t 400° С перегоняется, %, не менее							60			
97% перегоняется при температуре, °С, не выше							160			

Продолжение табл. 9.19

Показатель	Нормы для марок									ГОСТ
	B_1 50—52	B_2 52—54	B_3 54—56	B_4 56—58	Т с государственным Знаком качества	Т	С	Нс	Нв	
Температура вспышки, °С, не ниже	Не определяется						160	Не определяется	160	ГОСТ 6356—52
Содержание, %, не более:										
серы	Отсутствует						0,05	То же	0,15	ГОСТ 1437—56
воды	»						0,2	Отсутствует	Следы	ГОСТ 2477—65
механических примесей	»						Отсутствуют		0,01	ГОСТ 6370—59
фенола	Не определяется						Отсутствует	Не определяется		ГОСТ 1057—67
водорастворимых кислот и щелочей	Отсутствуют						Не определяются			ГОСТ 6307—60

УКАЗАТЕЛЬ ЛИТЕРАТУРЫ

Августиник А. И. Керамика. Л., Стройиздат, 1975. 592 с.

Андреанов К. А. Кремнийорганические соединения. М., Госхимиздат, 1955. 376 с.

Божант В., Хваловски В., Рдтоуски И. Силиконы. М., Госхимиздат, 1960.

Ермилов П. И. Диспергирование пигментов. М., «Химия», 1971. 298 с.

Зальманг Г. Физико-химические основы керамики. М., Госстройиздат, 1959. 361 с.

Зиновьев А. А. Химия жиров. М., Пищепромиздат, 1952. 179 с.

Иванов-Городов Н. М. Нормирование расхода сырья и материалов в производстве бытовой керамики. М., «Легкая индустрия», 1969.

Крешков А. П. Кремнийорганические соединения в технике. М., Промстройиздат, 1956. 289 с.

Куколев Г. В. Химия кремния и физическая химия силикатов. М., «Высшая школа», 1966. 462 с.

Милс Р. Н., Льюис Ф. И. Силиконы. М., «Химия», 1964. 255 с.

Мороз И. И. Совершенствование производства фарфоровых и фаянсовых изделий. М., «Легкая индустрия», 1973. 247 с.

Орлов Н. Ф., Андросова М. В. Кремнийорганические соединения в текстильной и легкой промышленности. М., «Легкая индустрия», 1966. 239 с.

Ребиндер П. А. — «Журнал ВХО имени Д. И. Менделеева», 1966, **11**, № 4, с. 362.

Рейнольдс В. В. Физическая химия нефтяных растворителей. М., «Химия», 1967.

Тагер А. А. Физико-химия полимеров. М., «Химия», 1968. 536 с.

Технологические инструкции по производству фарфоровой хозяйственной посуды. М., ЦНИИТЭИлегпром, 1971. 72 с.

Шварц А., Перри Ж. Поверхностно-активные вещества. М., ИЛ, 1953.

Шенфельд Н. Неионогенные моющие средства. М., «Химия», 1965.

Эрман В. Ю., Толстая С. Н., Таубман А. Б. — «Коллоидный журнал», 1969, **31**, № 4, с. 611.

Günter N. Temperaturwechselbeständigkeit von Geschirroporzellan. «Silikattechnik», 1970, N 21, S. 425—428.

Kirchner H. P., Gruver R. M. Strengthanisotropy. grain size relations in ceramic oxides. — «J. Amer. Ceram. Soc.», 1970, 53, N 5, p. 232—236.

Koch H. Eisenverunreinigunden in Poczellan. — «Keram. Z.», 1970, 22, N 8, S. 536—539.

Kröckel O. Der Einfluss der Porosität auf die mechanische Festigkeit von Keramischen werkstoffen. — «Silikattechnik», 1972, N 3, S. 83—87.

Mattyaszovsky-Zsolnay M. — J. Amer. Ceram. Soc., 1977, N 9, S. 299—306.

Motoyuki J. Method of manufacturing low thermal — expansion porcelan (Nippon joki kabushiki kaisha) USA, kl. 117—118.

Navetschko M., Navetschko K., Stobierski Z. Bedania mikras kopowe tenstary azkliw dia Porcelany elektrotechniczaei. — «Sklar i ceram.», 1971, **22**, N 5, p. 143—145.

Rychorst J. — «Sprechsaal für Keramik, Glas, Email, Silikate», 1970, N 21.

Straub F. Überlegungen zur Festigkeit keramischer Werkstoffe. — «Ber. Dtsch. Keram. Ges.», 1969, **46**, N 299—308.

Scholze H., Lowsky W. Blasenverteilung in Porzellanglasuren. — «Keram. Z.», 1968, 20, N 12, S. 777—778.

Schuller K. Der Einflufder Quarzaflösung beim Brand auf die Kristallisation von Nadelmullit. — «Ber. Dtsch. Keram. Ges.», 1961, 38, N 5, S. 241—244.

Zapp F. Warmeausdehnung von Porzellanmassen und Glasuren in Abhängigkeit von der Brennhöhe. — «Ber. Dtsch. Keram. Ges.», 1971, 48, N 8, S. 337—342.

РАЗДЕЛ IV
МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ

Глава 10
КОНТРОЛЬ ХИМИЧЕСКОГО И ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВОВ СЫРЬЯ, МАСС И ГЛАЗУРЕЙ

Общие положения

Для химического анализа из средней пробы анализируемого материала отбирают 10—15 г и измельчают в агатовой ступке, чтобы не было крупинок. Пробу хранят в банке с притертой пробкой, из которой после перемешивания берут навески для анализов.

В глинах, каолинах, полевых шпатах, пегматитах, тальке, фарфоровых массах и песке определяют содержание:

ППП, SiO_2, Al_2O_3, CaO, MgO, Fe_2O_3, TiO_2, K_2O, Na_2O, SO_3;

в полевошпатовых глазурях, кроме того, содержание Li_2O;

в глазурях со стронцием и бором: ППП, SiO_2, B_2O_3, $Al_2O_3 + Fe_2O_3$, SrO, CaO, MgO, K_2O, Na_2O;

в глазурях со свинцом и бором вместо оксида стронция содержание оксида свинца;

в глиноземе — ППП, SiO_2, R_2O_3, Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2;

в доломите, мраморе и известняке, гипсе — нерастворимый остаток, сумму полуторных оксидов ППП, Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2, CaO, MgO;

в карбонате стронция — нерастворимый остаток, SrO, CaO;

в карборунде — SiC, SiC + Si, Si металлический, SiO_2;

в жидком стекле — воды, кремнезема, оксида натрия и модуль жидкого стекла.

Иногда применяют физические методы: например, содержание K_2O, Na_2O, Li_2O и др. определяют пламенным фотометром с помощью калибровочных растворов.

Специальные сведения, необходимые при проведении химических анализов, даны в табл. 10.1—10.5.

Таблица 10.1

Окрашивание пламени соединениями некоторых элементов

Элемент	Цвет пламени	Элемент	Цвет пламени
Калий	Фиолетовый	Бор	Зеленый
Медь	Зеленый, голубой	Свинец	Бледно-синий
Натрий	Желтый	Мышьяк	Бледно-синий
Кальций	Коричнево-красный	Сурьма	Бледно-синий
		Селен	Бледно-синий

Таблица 10.2

Плотность *d* и удельный объем *v* воды при разных температурах

t, °C	d, кг/м³	v, м³/кг × 10^{-3}	t, °C	d, кг/м³	v, м³/кг × 10^{-3}	t, °C	d, кг/м³	v, м³/кг × 10^{-3}
—10	998,15	1,00180	20	998,23	1,00177	80	971,83	1,02899
−5	999,30	1,00070	30	995,76	1,00435	90	965,34	1,03599
0	999,87	1,00013	40	992,24	1,00782	100	958,38	1,04343
4	1000,00	1,00000	50	988,07	1,01207	110	951,00	1,05150
10	999,73	1,00021	60	983,24	1,01705	120	933,40	1,06010
			70	977,81	1,02000	130	935,20	1,06930

Таблица 10.3

Температура кипения воды при различных давлениях

P, МПа	t, °C	P, МПа	t, °C	P, МПа	t, °C	P, МПа	t, °C
0,1	99,1	0,5	151,1	0,9	174,5	3,0	235
0,2	119,6	0,6	153,1	1,0	179,0	4,0	251
0,3	132,9	0,7	164,2	1,5	197,4	5,0	265
0,4	142,9	0,8	169,6	2,0	201,4	10,0	312

Таблица 10.4

Вязкость воды при разных температурах

t, °C	η, Па·с·10^{-2}	t, °C	η, Па·с·10^{-2}	t, °C	η, Па·с·10^{-2}
11	0,01274	16	0,01116	21	0,00986
12	0,01240	17	0,01088	22	0,00963
13	0,01207	18	0,01061	23	0,00941
14	0,01175	19	0,01035	24	0,00920
15	0,01145	20	0,01010	25	0,00899

Жесткость воды. Ж е с т к о с т ь воды — мера содержания в ней растворимых солей Ca и Mg.

П о с т о я н н а я ж е с т к о с т ь $Ж_п$ обусловлена содержанием сульфатов и хлоридов и не исчезает при кипячении.

В р е м е н н а я ж е с т к о с т ь $Ж_в$ обусловлена наличием в воде бикарбонатов. При кипячении они переходят в нерастворимые карбонаты, и жесткость воды снижается.

О б щ а я ж е с т к о с т ь $Ж_о$ обусловлена общим содержанием солей Ca и Mg. Жесткость выражается в ммоль Ca и Mg в 1 л воды или в градусах жесткости. Немецкие градусы жесткости 1° — 1 мас. ч. CaO в 100 000 мас. ч. воды (10 мг CaO на 1 л воды). 1 мас. ч. MgO эквивалентна 1,4 мас. ч. CaO. 1° французский = 0,5603°, 1° английский = 0,7987°, 1° американский = 0,056° немецкого.

Временную жесткость определяют титрованием 100 мл воды 0,1 н. раствором HCl. Число мл HCl соответствует жесткости, моль на 1 л.

Титрование ведут по метилоранжу. Общую жесткость определяют после нахождения временной титрованием той же пробы смесью NaOH и Na_2CO_3.

Воду смягчают, добавляя $Ca(OH)_2$, CaO, Na_2CO_3 и др. Наиболее полная очистка воды от солей Ca и Mg достигается солями фосфорных кислот.

Растворы. Растворы всех веществ характеризуются определенной концентрацией, т. е. количеством растворенного вещества в общем количестве смеси в процентах.

Раствор, содержащий в 1 л 1 моль растворенного вещества, называется м о л я р н ы м. Раствор, содержащий в 1 л число граммов растворенного вещества, равное его молекулярной массе, называется н о р м а л ь н ы м.

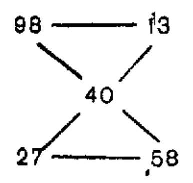
Для перехода от одних выражений концентрации раствора к другим применяют следующие формулы:

$$A = \frac{100B}{100+B} = \frac{M\mu}{10\rho}; \quad B = \frac{100A}{100-B}; \quad M = \frac{A10\rho}{M},$$

где A, B — количество растворенного вещества соответственно в 100 г раствора или 100 г растворителя, г;
M — количество растворенного вещества в 1 л раствора, моли;
μ — относительная молекулярная масса растворенного вещества;
ρ — плотность раствора, г/см³.

П р а в и л о к р е с т а. При приготовлении растворов определенной концентрации смешением растворов разных концентраций или разбавлением одного раствора применяют правило креста: слева в колонку пишут концентрации растворов (при разбавлении вместо второй концентрации пишут нуль), в центре креста записывают требуемую концентрацию раствора. Вычитая по диагонали из большего числа меньшее, получаем цифры, пропорциональные количествам, мас. ч., смешиваемых растворов, обеспечивающие нужную концентрацию. Цифры, выражающие концентрацию смешиваемого раствора с его количеством, мас. ч., находятся на одной горизонтальной строке.

П р и м е р. Для приготовления 40%-ного раствора H_2SO_4 из 98 и 27%-ных необходимо 13 мас. ч. 98%-ной H_2SO_4 и 58 мас. ч. 27%-ной H_2SO_4. Способ дает погрешность до 0,5%.



И н д и к а т о р ы и б у ф е р н ы е р а с т в о р ы. Составы применяемых индикаторов даны в табл. 10.5.

Состав а ц е т а т н о г о буферного раствора дан ниже.

Кристаллический уксуснокислый натрий, г	540
Дистиллированная вода, л	1
2 н. раствор уксусной кислоты (или 123 мл 98%-ной уксусной кислоты, разбавленной до 1 л)	1
pH	4,0—5,1

Состав а м м и а ч н о г о буферного раствора дан ниже.

Хлористый аммоний, г	67,5
25%-ный раствор аммиака, мл	570
pH	9,0—10,0

Таблица 10.5

Составы индикаторов

Индикатор	Составляющие	Растворитель
Ксиленоловый оранжевый, метиловый оранжевый	0,1 г индикатора	100 мл воды
Хром темно-синий кислотный	0,2 г индикатора	10 мл буферного раствора аммиака. До 100 мл добавляют этиловый спирт
Флуорексон	0,4 г индикатора 0,33 г тимолфталексона 40 г $CaCl_2$	—
Дифенилкарбазон	0,5 г индикатора	100 мл 95%-ного этилового спирта

Таблица 10.6

Концентрации стандартных растворов (содержание TiO_2 и Fe_2O_3 до 1%)

Номер рабочего стандартного раствора	Концентрация TiO_2 и Fe_2O_3, г/мл	Количества растворов *В* и *Г*, мл, необходимые для приготовления стандартных растворов
1	0,000005	5
2	0,000010	10
3	0,000015	15
4	0,000020	20
5	0,000025	25
6	0,000030	30
7	0,000035	35
8	0,000040	40
9	0,000045	45
10	0,000050	50

Хлористый аммоний помещают в мерную колбу вместимостью 1 л, растворяют в небольшом количестве воды, добавляют раствор аммиака, затем доливают воды до метки. Полученный буферный раствор проверяют на отсутствие ионов Ca и Mg индикатором кислотным хромом темно-синим. Раствор красноватого цвета нейтрализуют трилоном до перехода окраски в синюю.

Стандартные растворы (табл. 10.6 10.7). Азотнокислый алюминий $Al(NO_3)_3$. 20 г $Al(NO_3)_3$ растворяют в 1 л дистиллированной воды и тщательно перемешивают.

Устанавливают титр раствора: в стакан вместимостью 300—400 мл пипеткой отбирают 100 мл стандартного раствора, добавляют 2—3 капли индикатора метилового оранжевого и нагревают на электрической плитке до кипения. В стакан по каплям добавляют 10%-ный раствор аммиака до перехода окраски в желтую. Стакан с раствором ставят на теплую электрическую плитку с закрытой спиралью и выдерживают до полной коагуляции гидроксида алюминия. Осадок фильтруют через слабый беззольный фильтр (белую или красную ленту) и промывают горячим раствором $Al(NO_3)_3$. Фильтр с осадком переносят в прокаленный и взвешенный платиновый или фарфоровый тигель, осторожно озоляют, прокаливают в печи при температуре 1000—1100° С в течение 1 ч и после охлаждения взвешивают. Прокаливание повторяют до постоянной массы. Титр определяют не менее трех раз и вычисляют среднюю массу осадков.

Титр стандартного раствора $Al(NO_3)_3$ — $T_{Al_2O_3}$, выраженный в граммах Al_2O_3, определяют по формуле

$$T_{Al_2O_3} = \frac{G}{100},$$

где G — масса осадка, г;
100 — объем раствора, мл.

Хлористый кальций $CaCl_2$. 5 г $Ca(CO_3)_2$ растворяют в 40 мл HCl (1 : 1), раствор перемешивают. В мерной колбе вместимостью 1 л доводят объем раствора до метки водой и тщательно перемешивают.

Таблица 10.7

Концентрации стандартных растворов (содержание TiO_2 и Fe_2O_3 выше 1%)

Номер рабочего стандартного раствора	Концентрация TiO_2 и Fe_2O_3, г/мл	Количество раствора, мл, необходимое для приготовления стандартного раствора		Номер рабочего стандартного раствора	Концентрация TiO_2 и Fe_2O_3, г/мл	Количество раствора, мл, необходимое для приготовления стандартного раствора	
		А	*В*			*А*	*В*
1	0,00005	5	25	7	0,00011	11	55
2	0,00006	6	30	8	0,00012	12	60
3	0,00007	7	35	9	0,00013	13	65
4	0,00008	8	40	10	0,00014	14	70
5	0,00009	9	45	11	0,00015	15	75
6	0,00010	10	50				

Таблица 10.8

Факторы весового анализа

Взвешиваемое вещество	Определяемое вещество	Фактор Г	lg Г	Взвешиваемое вещество	Определяемое вещество	Фактор Г	lg Г
$AlPO_4$	Al_2O_3	0,4180	62 113	Fe	Fe_2O_3	1,4297	65 525
$BaSO_4$	BaO_2	0,6576	81 757	KCl	K_2O	0,6317	80 052
$BaSO_4$	$CaSO_4$	0,5832	76 581	$KClO_4$	K_2O	0,3399	53 137
$BaSO_4$	H_2SO_4	0,4202	62 344	K_2SO_4	K_2O	0,5406	73 284
$CaCO_3$	CaO	0,5603	74 842	MgP_2O_5	MgO	0,3623	55 903
$CaSO_4$	CaO	0,4119	61 482	Mn_3O_4	MnO	0,9301	96 851
Cu	CuO	1,2517	0,9750				

Таблица 10.9

Вязкость и плотность жидкого стекла с силикатным модулем 2,63

Плотность, г/см³	Вязкость, Па·с·10^{-1}	Плотность, г/см³	Вязкость, Па·с·10^{-1}
1,038	0,027	1,265	0,077
1,070	0,030	1,325	0,160
1,100	0,031	1,385	0,460
1,150	0,037	1,452	1,940
1,210	0,050	1,511	10,740

Таблица 10.10

Плотность водных растворов Na_2CO_3 и $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ при температуре 20° C

Плотность, г/см³	Содержание, г				Плотность, г/см³	Содержание, г			
	Na_2CO_3		$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$			Na_2CO_3		$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	
	в 100 г	в 1 л	в 100 г	в 1 л		в 100 г	в 1 л	в 100 г	в 1 л
1,009	1	10,09	2,70	27,22	1,082	8	85,5	21,6	233,6
1,019	2	20,38	5,40	55,03	1,092	9	98,2	23,3	265,8
1,029	3	30,88	8,10	88,37	1,103	10	110,3	27,0	297,8
1,040	4	40,59	10,8	112,30	1,114	11	125,5	29,7	330,8
1,050	5	52,51	13,5	141,80	1,124	12	134,9	32,4	364,3
1,061	6	63,64	16,2	171,90	1,135	13	147,6	35,1	398,6
1,071	7	74,98	18,9	202,50	1,146	14	160,5	37,8	433,3

Таблица 10.11

Содержание, %, SiO_2, Na_2O и H_2O в водных растворах силиката разной концентрации и при различных значениях силикатного модуля

Модуль	Плотность, г/см³	Содержание, %				Модуль	Плотность, г/см³	Содержание, %			
		SiO_2+Na_2O	SiO_2	Na_2O	H_2O			SiO_2+Na_2O	SiO_2	Na_2O	H_2O
1,5	1,036	3,8	2,3	1,5	96,2	3,0	1,036	4,6	3,4	1,2	95,4
	1,075	7,6	4,5	3,0	96,4		1,075	9,2	6,9	2,3	90,8
	1,160	15,1	9,1	6,0	84,9		1,160	18,2	13,8	4,0	81,6
	1,260	22,7	13,6	9,1	79,3		1,260	27,5	20,6	6,9	72,5
	1,380	30,3	18,2	12,1	69,7		1,380	36,7	27,5	9,2	63,2
	1,525	37,8	23,7	15,1	62,2		1,525	45,9	34,4	11,5	54,1
2,0	1,036	4,2	2,8	1,4	95,8	3,5	1,036	4,7	3,6	1,0	95,3
	1,075	8,5	5,6	2,8	91,5		1,075	9,4	7,7	2,1	90,6
	1,160	16,9	11,3	5,6	83,1		1,160	18,8	14,6	4,2	81,2
	1,260	25,4	16,9	8,5	74,6		1,260	28,2	21,9	6,3	71,8
	1,380	33,8	22,6	11,3	66,2		1,380	37,6	29,2	8,4	62,4
	1,525	42,3	28,2	14,1	57,7		1,525	—	—	—	—
2,5	1,036	4,4	3,1	1,3	95,6	4,0	1,036	4,8	3,9	1,0	95,2
	1,075	8,8	6,2	2,5	91,2		1,075	9,7	7,8	1,9	90,3
	1,160	17,5	12,4	5,1	82,5		1,160	19,4	15,5	3,9	80,6
	1,260	26,3	18,7	7,6	73,7		1,260	29,1	23,3	5,8	70,9
	1,380	35,0	24,9	10,2	65,0		1,380	—	—	—	—
	1,525	43,8	31,1	12,7	56,2		1,525	—	—	—	—

Таблица 10.12

Содержание сухого вещества g_c и влажность $W_ш$ шликера в зависимости от его плотности при плотности твердого вещества $2,65 \cdot 10^3$ кг/м³

ρ, кг/м³ × 10^3	g_c, %	$W_ш$, %	ρ, кг/м³ × 10^3	g_c, %	$W_ш$, %	ρ, кг/м³ × 10^3	g_c, %	$W_ш$, %
1,20	26,77	73,23	1,42	47,50	52,50	1,64	62,55	37,45
1,21	27,88	72,12	1,43	48,29	51,71	1,65	63,13	36,87
1,22	28,96	71,04	1,44	49,08	50,92	1,66	63,72	36,28
1,23	30,00	70,00	1,45	49,84	50,16	1,67	64,31	35,69
1,24	31,09	69,91	1,46	50,60	49,40	1,68	64,88	35,12
1,25	32,12	67,88	1,47	51,35	48,65	1,69	65,45	34,55
1,26	33,14	66,86	1,48	52,09	47,91	1,70	66,01	33,99
1,27	34,15	65,85	1,49	52,82	47,18	1,71	66,68	33,32
1,28	35,13	64,87	1,50	53,54	46,46	1,72	67,23	32,77
1,29	36,11	63,89	1,51	54,24	45,76	1,73	67,77	32,23
1,30	37,06	62,94	1,52	54,94	45,06	1,74	68,30	31,70
1,31	38,01	61,99	1,53	55,63	44,37	1,75	68,83	31,17
1,32	38,93	61,67	1,54	56,32	43,68	1,76	69,35	30,65
1,33	39,84	60,16	1,55	56,98	43,02	1,77	69,83	30,17
1,34	40,75	59,25	1,56	57,65	42,35	1,78	70,38	29,62
1,35	41,64	58,36	1,57	58,31	41,69	1,79	70,88	29,12
1,36	42,51	57,49	1,58	58,96	41,04	1,80	71,38	28,62
1,37	43,38	56,62	1,59	59,60	40,40	1,81	71,87	28,13
1,38	44,21	55,79	1,60	60,08	39,92	1,82	72,36	27,64
1,39	45,06	54,94	1,61	60,70	39,30	1,83	72,84	27,16
1,40	45,89	54,11	1,62	61,32	38,68	1,84	73,32	26,68
1,41	46,71	53,29	1,63	61,90	38,10	1,85	73,79	26,21

Таблица 10.13

Расчетное время отбора проб в зависимости от температуры суспензии при глубине отбора 12,4 см

Температура, °С	Время отстаивания суспензии (отбора проб) для частиц размером *d*, мм			
	0,05	0,01	0,005	0,001
14	64 с	26 мин 40 с	1 ч 46 мин 41 с	44 ч 26 мин 50 с
15	62 с	25 мин 59 с	1 ч 43 мин 57 с	43 ч 18 мин 30 с
16	61 с	25 мин 20 с	1 ч 41 мин 18 с	42 ч 12 мин 44 с
17	59 с	24 мин 41 с	1 ч 38 мин 45 с	41 ч 08 мин 45 с
18	58 с	24 мин 04 с	1 ч 36 мин 17 с	40 ч 07 мин 13 с
19	56 с	23 мин 29 с	1 ч 33 мин 55 с	39 ч 08 мин 0 с
20	55 с	22 мин 54 с	1 ч 31 мин 38 с	38 ч 10 мин 40 с
21	54 с	22 мин 23 с	1 ч 29 мин 27 с	37 ч 18 мин 50 с
22	52 с	21 мин 50 с	1 ч 27 мин 29 с	36 ч 23 мин 43 с
23	51 с	21 мин 20 с	1 ч 25 мин 21 с	35 ч 43 мин 30 с
24	50 с	20 мин 51 с	1 ч 24 мин 02 с	34 ч 45 мин 40 с
25	49 с	20 мин 23 с	1 ч 21 мин 12 с	33 ч 58 мин 44 с
26	48 с	19 мин 54 с	1 ч 20 мин 36 с	33 ч 10 мин 0 с
27	47 с	19 мин 26 с	1 ч 17 мин 41 с	32 ч 23 мин 20 с
28	45 с	18 мин 57 с	1 ч 15 мин 16 с	31 ч 35 мин 0 с
29	44 с	18 мин 32 с	1 ч 14 мин 10 с	30 ч 53 мин 20 с
30	43 с	18 мин 10 с	1 ч 12 мин 40 с	30 ч 16 мин 40 с
31	42 с	17 мин 48 с	1 ч 11 мин 10 с	29 ч 40 мин 0 с
32	42 с	17 мин 26 с	1 ч 09 мин 40 с	29 ч 03 мин 20 с
33	41 с	17 мин 04 с	1 ч 08 мин 20 с	28 ч 26 мин 40 с
34	40 с	16 мин 42 с	1 ч 06 мин 60 с	27 ч 50 мин 0 с
35	39 с	16 мин 19 с	1 ч 05 мин 16 с	27 ч 11 мин 40 с

Определяют титр раствора $CaCl_2$ весовым методом. В стакан вместимостью 300—400 мл пипеткой отбирают 100 мл приготовленного раствора, добавляют 2—3 капли индикатора метилового оранжевого и нагревают до кипения. Сняв с плитки, добавляют при помешивании 20 мл насыщенного раствора щавелевокислого аммония и нейтрализуют раствором аммиака до перехода окраски раствора в желтую. Раствор с осадком должен стоять в теплом месте в течение 2 ч, затем осадок отфильтровывают через плотный фильтр (синюю ленту). Стенки стакана и фильтр тщательно обмывают 1%-ным раствором щавелевокислого аммония до полного удаления Cl (проба с 1%-ным раствором азотнокислого серебра). Фильтр с осадком помещают во взвешенный тигель, осторожно озоляют и прокаливают до постоянной массы при температуре 900—950° С. Производят не менее трех определений и высчитывают среднее значение.

Титр раствора $CaCl_2$ определяют по формуле, данной на с. 206.

Углекислый литий Li_2CO_3. 2,4727 г Li_2CO_3, предварительно высушенного до постоянной массы при температуре 105—110° С (соответствуют 1 г Li_2O), помещают в мерную колбу вместимостью 1 л, растворяют в 25 мл HCl (1 : 1). Раствор доводят водой до 1 л и перемешивают. 1 мл раствора содержит 0,0001 г Li_2O.

Разбавляя раствор дистиллированной водой, готовят стандартные рабочие растворы следующих концентраций, г/мл: 0,000002; 0,000006; 0,000008; 0,00001; 0,00002; 0,00003; 0,00004; 0,00005.

Таблица 10.14

Характеристика латуниых сеток

Номер сетки	Нормальный размер ячейки в свету, мм	Диаметр проволоки, мм	Число ячеек на 1 см² сетки	Номер сетки	Нормальный размер ячейки в свету, мм	Диаметр проволоки, мм	Число ячеек на 1 см² сетки
2,5	2,50	0,50	11,2	0224	0,224	0,13	763
2,0	2,00	0,50	16	02	0,200	0,13	918
1,6	1,60	0,45	23,8	018	0,180	0,13	1 040
1,25	1,25	0,40	34,8	016	0,160	0,10	1 480
1,00	1,00	0,35	54,9	014	0,140	0,09	1 890
09	0,900	0,35	64	0125	0,125	0,09	2 130
08	0,800	0,30	82,6	0112	0,112	0,08	2 710
07	0,700	0,30	98	01	0,100	0,07	3 460
063	0,630	0,25	130	009	0,090	0,07	3 900
056	0,560	0,23	160	008	0,080	0,055	5 476
05	0,500	0,22	193	0071	0,071	0,055	6 400
045	0,450	0,18	252	0063	0,063	0,045	8 270
040	0,400	0,15	331	0056	0,056	0,040	10 085
0355	0,355	0,15	400	005	0,050	0,035	13 900
0315	0,315	0,14	494	0045	0,045	0,035	15 000
028	0,280	0,14	567	004	0,040	0,030	20 450
025	0,250	0,13	694				

Содержание Li_2O, %, вычисляют по формуле

$$Li_2O = \frac{KV}{G} 100,$$

где K — концентрация лития в испытуемом растворе, полученная с помощью пламенного фотометра, г/мл;

V — общий объем испытуемого раствора, мл;

G — навеска, г.

Калий — натрий K—Na. 1,5830 г KCl и 1,8858 г NaCl, предварительно высушенные до постоянной массы, соответствуют в пересчете 1 г K_2O и 1 г Na_2O. Навески помещают в колбу вместимостью 1 л, растворяют в небольшом количестве воды, доводят объем раствора до метки и перемешивают.

1 мл основного стандартного раствора содержит 0,001 г K_2O и 0,001 г Na_2O. Из полученного раствора путем разбавления приготавливают стандартные рабочие растворы следующих концентраций, г/мл: 0,000002; 0,000004; 0,000006; 0,000008; 0,00001; 0,00002; 0,00003; 0,00004; 0,00005.

Содержание оксидов K и Na определяют так же, как и содержание Li_2O.

Можно также пользоваться формулой:

$$K = K_1 + \frac{a - a_1}{a_2 - a_1}(K_2 - K_1),$$

где K, K_1, K_2 — концентрации оксида калия (или натрия) в испытуемом, в менее и более концентрированных стандартных растворах;
a, a_1, a_2 — показания фотометра для испытуемого, менее и более концентрированных стандартных растворов.

Сернокислая медь $CuSO_4$. 0,1572 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ растворяют в воде, раствор переливают в мерную колбу вместимостью 1000 мл, разбавляют до метки водой и перемешивают. 1 мл раствора содержит 0,00004 г меди.

Оксид железа Fe_2O_3. 0,1 г высушенного при температуре 105—110° C оксида железа помещают в коническую колбу вместимостью 500 мл, приливают 50 мл разбавленной в соотношении 1 : 1 HCl, нагревают на водяной бане до полного растворения Fe_2O_3, охлаждают, переливают раствор в мерную колбу вместимостью 1000 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают. 1 мл стандартного раствора содержит 0,001 г Fe_2O_3.

Рабочий стандартный раствор готовят из 50 мл основного раствора, который отмеряют пипеткой, переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют водой до метки. 1 мл рабочего стандартного раствора содержит 0,00005 г Fe_2O_3.

Диоксид титана TiO_2. 0,2 г TiO_2, предварительно прокаленного при температуре 1000° C, сплавляют в платиновом тигле с 6—7 г пиросернокислого калия. После охлаждения сплав растворяют в 150 мл 10%-ного раствора H_2SO_4 при нагревании. Раствор переливают в мерную колбу вместимостью 1000 мл, разбавляют до метки 5%-ным раствором H_2SO_4 и перемешивают. 1 мл стандартного раствора содержит 0,0002 г TiO_2.

Реактивные растворы. Сернокислый цинк $ZnSO_4$. 7,2 г $ZnSO_4$ растворяют в небольшом количестве воды. Если раствор помутнеет, то его отфильтровывают. Раствор разбавляют водой до 1 л и тщательно перемешивают.

Для приготовления 0,05 н. раствора 9,3 г трилона Б растворяют в небольшом количестве воды. Раствор фильтруют, разбавляют водой до 1 л и перемешивают.

Устанавливают поправку (коэффициент K) на соотношение растворов $ZnSO_4$ и трилона Б. Для этого в колбу вместимостью 250 мл пипеткой отбирают 25 мл 0,05 н. раствора трилона Б, приливают 10 мл ацетатного буферного раствора, разбавляют водой до 150 мл, прибавляют восемь капель индикатора ксиленолового оранжевого и титруют раствором $ZnSO_4$ до перехода окраски в розовую. Титр определяют три раза и находят среднее значение. Коэффициент K вычисляют по формуле $K = 25/V$,

где 25 — объем раствора трилона Б, мл;
V — объем раствора $ZnSO_4$, израсходованный на титрование, мл.

Титр трилона Б устанавливают следующим образом: в коническую колбу вместимостью 250 мл отбирают пипеткой 15 мл стандартного раствора $Al(NO_3)_3$ (см. с. 206), приливают из бюретки 75 мл 0,05 н. раствора трилона Б. Содержимое колбы кипятят 2—3 мин на электрической плитке. Раствор охлаждают до комнатной температуры, нейтрализуют водным раствором аммиака (1 : 1), добавляя его по каплям до перехода окраски индикаторной бумаги конго в слабо-розовую. Приливают 10 мл ацетатного буферного раствора, восемь капель индикатора ксиленолового оранжевого, раствор разбавляют водой до 150 мл. Избыток трилона Б оттитровывают раствором $ZnSO_4$ до перехода окраски в розовую. Титр раствора трилона Б $T_{Тр\,(Al_2O_3)}$, выраженный в граммах Al_2O_3, вычисляют по формуле

$$T_{Тр\,(Al_2O_3)} = \frac{15T_{Al_2O_3}}{75 - KV},$$

где 15 — объем азотнокислого алюминия, взятый для титрования, мл;
$T_{Al_2O_3}$ — титр стандартного раствора азотнокислого алюминия, г Al_2O_3;
75 — объем 0,05 н. раствора трилона, мл;
K — поправка на соотношение растворов $ZnSO_4$ и трилона Б;
V — объем раствора $ZnSO_4$, израсходованный на титрование, мл.

Количественный анализ

С помощью количественного анализа определяют содержание элементов или химических соединений в некоторой пробе в процентах.

Содержание, %, вещества в пробе определяют по формуле

$$X = \frac{BГ}{A}100,$$

где B — масса прокаленного остатка данного вещества, г;
$Г$ — фактор пересчета, который представляет собой соотношение 1 моля определяемого компонента к 1 молю взвешенного вещества (табл. 10.6);
A — масса пробы, г.

Содержание вещества, %, по нормальности раствора в пробе определяют по формуле

$$X = \frac{V_т N Э}{10a},$$

где N — нормальность раствора с известным титром (число молей вещества, растворенного в 1 л раствора);
a — навеска, г;
$V_т$ — количество раствора известной концентрации, израсходованное на титрование анализируемого раствора;
$Э$ — количество граммов искомого вещества, моли.

Содержание Y, г/мл, искомого вещества в анализируемом растворе с помощью вещества B в растворе с известным титром определяют по формуле

$$Y = \frac{Э_1 V_2 T}{Э_2 V_1},$$

или

$$Y = \frac{Э_1 N V_2}{100 V_1},$$

где $Э_1$ и $Э_2$ — количество соответственно искомого вещества и вещества B, моли;
T — концентрация вещества в растворе с известным титром, г/мл;
N — нормальность раствора с известным титром;
V_1, V_2 — объемы, мл, анализируемого раствора и раствора B, пошедшего на титрование V_1, мл анализируемого раствора.

При определении титра какого-либо раствора N_1 путем титрования его раствором с известным титром N_2 расчет производят по формуле

$$N_1 = N_2 \frac{V_2}{V_1}.$$

В результате анализа вводят поправку на зольность фильтра и загрязненность реактивов, определяемые контрольным анализом.

Основные данные для проведения технических анализов состава сырья, масс и глазурей приведены в табл. 10.8—10.14.

Таблица 10.15

Анализ химического состава сырья, масс и глазурей

Номер анализа	Основные реактивы и формула для определения содержания веществ, %	Приготовление пробы	Методика и метод определения
1	2	3	4
	Диоксид кремния		
	Анализируемые вещества: каолины, глины и песок		
1	Na_2CO_3 безводный HCl плотностью $1{,}19 \cdot 10^3$ 1%-ный раствор желатина 1%-ный раствор $AgNO_3$ $K_2S_2O_7$ H_2SO_4 плотностью $1{,}84 \cdot 10^3$ HF $SiO_2 = \frac{(P_1 - P_2)\,100}{P}$. (1)	Навеску P — 1 г высушить при t — 105° C и 5—6 г Na_2CO_3 сплавить в платиновом тигле в электропечи при t = 1100° C до прекращения выделения CO_2. Сплав, 70—80 мл горячей H_2O и 30 мл HCl выпарить при t — 100° C до влажного остатка, добавить 10 мл раствора желатина	Весовой, желатиновый, ускоренный Через 5 мин добавить 20 мл горячей H_2O, смешать и через 5 мин фильтровать через белую ленту. Осадок промыть горячей H_2O до исчезновения ионов Cl. Фильтр озолить при t=1100° C, прокалить до постоянной массы P_1, прилить 1—2 капли HCl, полтигля HF. Выпарить, прокалить при t= 1000° C до постоянной массы P_2. Сплавить осадок с $K_2S_2O_7$, и добавить к основному фильтрату для дальнейших анализов и разбавить H_2O до 500 мл. Используется в анализах № 27, 28, 35, 44
	Анализируемое вещество: песок		
2	То же	То же	То же
	Анализируемое вещество: глинозем		
3	Na_2CO_3 безводный $K_2S_2O_7$ HCl плотностью $1{,}19 \cdot 10^3$, разбавленная 1 : 1 H_2SO_4 плотностью $1{,}84 \cdot 10^3$ HF См. формулу (1)	Навеску P — 0,5 г высушить при t — = 105° C, пробу сплавить с 5 г $K_2S_2O_7$ при t — 800° C в течение 5 мин	Весовой Сплав с 30 мл HCl нагреть до растворения, отфильтровать, промыть четыре раза горячей H_2O и озолить. Остаток + 2 г Na_2SO_3 сплавить при t — 1100° C до прекращения выделения CO_2, охладить раствор в HCl, выпарить до влажного остатка. Далее так же, как в анализе № 1. Разбавить H_2O до 250 мл
	Анализируемые вещества: водные вытяжки глин и каолинов		
4	HNO_3 H_2SO_4 HF $SiO_2 = \frac{(P_1 - P_2)\,2000}{1000P}\,100$. (2)	200 г воздушно-сухой пробы + H_2O до 1500 мл смешать, долить H_2O до 2 л, выстоять 1—2 дня. Фильтровать до прозрачного фильтрата на двойном фильтре. Выпарить 1000 мл, прокалить при t — 900° C до постоянной массы P	Весовой Навеску P растворить в HNO_3. Остаток отфильтровать, промыть горячей H_2O, прокалить при t — 1100° C, взвесить P_1 + одна капля H_2SO_4 + 5 мл HF, выпарить досуха, прокалить при t — 1000° C до постоянной массы P_2. Фильтрат используется в дальнейших анализах. После разбавления H_2O до 250 мл (раствор А) используется в анализах № 76, 55, 71, 75
	Анализируемое вещество: жидкое стекло		
5	HCl плотностью $1{,}19 \cdot 10^3$ 1%-ный раствор желатина $SiO_2 = \frac{P_1}{P}\,100$. (3)	Из средней пробы навеска P = 2—2,5 г	Весовой Навеску смыть горячей H_2O в фарфоровую чашку, добавить 25 мл HCl, при помешивании выпарить на водяной бане до влажного остатка, долить 10 мл 1%-ного раствора желатина, смешать, оставить на 5 мин. Добавить 20 мл горячей H_2O, перемешать, через 5 мин фильтровать через белую ленту. Осадок промыть горячей H_2O до исчезновения ионов Cl. Фильтр озолить, прокалить при t—1100 °C, после охлаждения взвесить P_1
	Анализируемые вещества: глазури, содержащие бор		
6	То же, что и в анализе № 1 и этиловый спирт См. формулу (1)	Высушенную при t — 105° C пробу + 5—6 г Na_2CO_3 сплавить в платиновом тигле в электропечи при t — 1100° C до прекращения выделения CO_2. Сплав, 70—80 мл горячей H_2O + 30 мл HCl выпарить до 20 мл, добавить 10 мл этилового спирта, выпарить до 20 мл. Трижды повторить обработку этиловым спиртом. Последний раз выпарить досуха, добавить HCl, выпарить до влажного остатка	Ускоренный, весовой, желатиновый с удалением B_2O_3 См. анализ № 1. Фильтрат и промывные воды не разбавлять H_2O. Используется в анализах № 53, 24
	Анализируемое вещество: карборунд		
7	H_2SO_4 плотностью $1{,}84 \cdot 10^3$ HF HCl плотностью $1{,}19 \cdot 10^3$, разбавленная 1 : 1 NH_4OH 10%-ный раствор $BaCl_2$ 1%-ный раствор $AgNO_3$ $SiO_2 = \frac{P_1 - P_2 + 0{,}343P_4}{P}$ (4) Содержание SO_3 $P_3 = 0{,}343P_4$ (5)	Навеску P ~ 0,5 г высушить при t = 450—500° C в платиновой чашке до постоянной массы P_1	Весовой Навеску смочить H_2O, долить 2—3 мл H_2SO_4 и 10—15 мл HF, выпарить сначала на водяной бане, затем досуха на песчаной. Прокалить в муфеле при t — 150° C до постоянной массы P_2. Определение SO_3 в остатке, остаток перенести в стакан, добавить 50 мл HCl, кипятить 30 мин, отфильтровать. В фильтрат добавить 2—3 капли метилоранжа, нейтрализовать NH_4OH, добавив 0,5 мл HCl и 100 мл раствора, кипятить. Добавить 30 мл кипящего раствора $BaCl_2$. Оставить на 12 ч. Осадок фильтровать через синюю ленту, промыть горячей H_2O до отсутствия ионов Cl (проба с 1%-ным раствором $AgNO_3$). Фильтр с осадком озолить при t — 900° C в течение 10 мин до постоянной массы P_4
	Анализируемое вещество: свободный кварц в породе (силикаты)		
8	H_3PO_4 плотностью $1{,}8 \cdot 10^3$ 5%-ный раствор Na_2CO_3 1%-ный раствор HCl HF См. формулу (3)	Навеску породы P—0,5 г измельчить, высушить при t — 110° C	Весовой (нестандартный) Навеску и 25 мл H_3PO_4 нагреть в платиновой чашке при t — 250—280° C 15 мин на песчаной бане. Холодный раствор раз-

Продолжение табл. 10.15

1	2	3	4
			вести водой до 300 мл, дать отстояться. Фильтровать на воронке Бюхнера через синюю ленту. Осадок промыть водой, добавить 100 см³ Na_2SO_4. Нагреть при t — 100° С 2 ч, декантировать и повторить. Остаток промыть 1%-ным раствором HCl, прокалить до постоянной массы P_1. Контроль точности, обработать HF. Если остаток мал, определение точное
	Анализируемое вещество: силикаты		
9	Na_2CO_3 безводный HCl плотностью $1{,}174 \cdot 10^3$, разбавленная 1 : 1 HNO_3 плотностью $1{,}37 \cdot 10^3$, разбавленная 1 : 1 H_2SO_4 плотностью $1{,}84 \cdot 10^3$ 1%-ный раствор желатина 1%-ный раствор $AgNO_3$ 40%-ный раствор х. ч. HF HCl конц. См. формулу (1)	Навеску P — 0,5 г + 3—4 г безводного Na_2CO_3 нагревать до сплавления и прекращения выделения CO_2. Богатые органическими веществами глины высушить при t — 600—700° С до смешения с безводным Na_2CO_3	Арбитражный Сплав растворить горячей H_2O, добавить 30 мл разбавленной HCl, нагреть до исчезновения CO_2. Выпарить досуха, осадок осушить до исчезновения HCl (по запаху) и еще 1 ч — на водяной бане. К остатку прилить концентрированную HCl, через 20 мин — 75 мл горячей H_2O. Фильтровать, промыть до исчезновения ионов Cl (проба 1%-ным раствором $AgNO_3$). Фильтрат слить в чашку, выпарить до удаления HCl и еще 1 ч — на водяной бане. К остатку добавить концентрированную HCl и 30 мл горячей H_2O, фильтровать. Промыть осадок до удаления ионов Cl (проба 1%-ным $AgNO_3$). Фильтрат анализируют дальше в № 34. Фильтры озоляют и прокаливают при t — 1100° С 40 мин до постоянной массы P_1. Осадок смочить H_2O, добавить 1—2 капли H_2SO_4, 5 мл 40%-ного раствора х. ч. HF, выпарить и прокалить при t — 1100° С до постоянной массы P_2
	Анализируемое вещество: кварцит		
10	То же и NH_3 конц. См. формулу (1)	Навеску P, 1 г берут из остатка при определении ППП (см. анализ № 20)	Ускоренный Прокаленную навеску + 5 мл концентрированного NH_3 и 5—6 мл 40%-ного раствора HF нагревать 30 мин не до кипения, добавить 2—3 мл HF и выпарить досуха. Остаток и 4 мл концентрированного NH_3 выпарить. Повторить 3 раза, прокалить до удаления CO_2 и при t=1100° С 10 мин до постоянной массы P_2
	Анализируемое вещество: стекла с Pb		
11	Na_2CO_3 безводный х. ч. KNO_3 HCl конц. 3%-ный раствор H_2O_2 H_2SO_4 конц. 40%-ный раствор HF См. формулу (1)	Предварительно измельченную навеску P — 0,5 г сплавить с 3 г Na_2CO_3 и с 0,1 г KNO_3 до однородного состояния	Весовой Сплав, горячую H_2O в чашке, 5 мл H_2O_2 (для восстановления PbO_2) и HCl конц., с избытком 5—7 мл высушить на водяной бане, остаток охладить, добавить 2—3 мл HCl конц., оставить на 15 мин. Прилить 30 мл горячей H_2O, декантировать, фильтровать через белую ленту. Промыть HCl, разбавленной 1 : 99. Фильтрат выпарить на водяной бане и высушить. Осадок охладить, добавить 2—3 мл HCl конц., выдержать 20 мин, прилить 30 мл горячей H_2O, фильтровать через белую ленту. Осадок промыть горячей HCl, разбавленной 1 : 99. Фильтр с осадком высушить, остаток прокалить при t — 1000—1200° С до постоянной массы P_1, прокаленный осадок с 1—2 каплями H_2O, 0,5 мл конц. H_2SO_4, 5—7 мл 40%-ного раствора HF на воздушной бане нагреть до прекращения выделения паров SO_3, прокалить до постоянной массы P_2
	Анализируемое вещество: стекла с Pb		
12	См. анализ № 1 3%-ный раствор H_2O_2	См. анализ № 1	Желатиновый См. анализ № 1. После выщелачивания сплава к раствору добавить 5 мл 3%-ного раствора H_2O_2
	Карбид кремния		
	Анализируемое вещество: карборунд		
13	H_2SO_4 плотностью $1{,}84 \cdot 10^3$ HF HNO_3 плотностью $1{,}4 \cdot 10^3$ HCl плотностью $1{,}19 \cdot 10^3$ HCl, разбавленная 1 : 3 $SiC = \frac{P_1}{P} \cdot 100.$ (6)	Навеска P — 0,5 г	Весовой В платиновую чашку положить навеску, 1—2 капли H_2O, 3,5 мл H_2SO_4, 10—15 мл HF, по каплям добавить 2—3 мл HNO_3 и выпарить на водяной бане. Осадок в стакане довести до 100 мл разбавленной HCl, кипятить 20—30 мин. Фильтровать через синюю ленту, промыть горячей H_2O 5—6 раз. Озолить и прокалить фильтр при t — 700° С до постоянной массы P_1

Продолжение табл. 10.15

1	2	3	4
		Кремний	
		Анализируемое вещество: карборунд	
14	То же $SiC + Si = \frac{P_1}{P} 100$; (7) $Si = \frac{P_1}{P} 100 - SiC$. (8) SiC (см. анализ № 13)	Навеска $P = 0{,}5$ г	Весовой В платиновую чашку положить навеску, добавить 1—2 капли H_2O, 3—5 мл H_2SO_4, 10—15 мл HF, выпарить на водяной бане. Остаток поместить в стакан, прилить 100 мл разбавленной HCl, кипятить 20—30 мин. Фильтровать через синюю ленту, промывать горячей H_2O и добавить HCl (1 : 3). Прокалить фильтр при $t = 700°$ С до постоянной массы P_1
		Вода	
		Анализируемое вещество: жесткая вода	
15	0,05 н. и 0,025 н. растворы трилона Б Хром темно-синий Аммиачный буферный раствор HCl разбавленная Метилоранж NH_3 1%-ный раствор NH_4NO_3 $Ж = 1000 \frac{V_1KH}{V}$, (9) где V — объем, затраченный на титрование, V_1 — объем трилона Б; H — нормальность трилона Б, K — коэффициент приведения титра трилона Б к теоретически рассчитанному	Пипеткой отобрать в стакан аликвотную порцию, подкислить HCl и по метилоранжу осадить NH_3. Фильтровать через красную ленту. Опустить фильтр в тот же стакан. Растворить осадок в разбавленной HCl и повторить осаждение. Фильтр промыть 3 раза горячим 1%-ным раствором NH_4NO_3. Выпарить фильтрат до 100 мл	Комплексометрический В коническую колбу добавить 10 мл аммиачного буферного раствора, 7—8 капель 1%-ного раствора NH_4NO_3 и титровать раствором трилона Б до перехода окраски в синюю
		Анализируемые вещества: влажные глины, каолины, шпаты	
16	$H_2O = \frac{P - P_1}{P} 100$. (10)	Навеска $P = 1$ г	Весовой Бюкс с навеской сушить при $t = 105—110°$ С, охладить в эксикаторе в течение 15 мин. Повторить до постоянной массы P_1
		Анализируемое вещество: влажный гипс	
17	См. формулу (10)	Навеска $P = 1$ г	Весовой Сушить 3 ч при $t = 60°$ С до постоянной массы P_1
		Анализируемое вещество: гипс (кристаллический)	
18	См. формулу (10)	Навеска $P = 1$ г	Весовой Навеску прокалить в муфельной печи в фарфоровой чашке в течение 30—40 мин при $t = 300—400°$ С. Повторить до постоянной массы P_1
		Анализируемое вещество: жидкое стекло	
19	Гипс безводный $H_2O = \frac{P_1 - P_2}{P} 100$, (11) где P — навеска жидкого стекла	2—3 г безводного гипса прокалить в высоком тигле при $t = 900°$ С до постоянной массы. Добавить 1—2 г жидкого стекла. Масса тигля с содержимым P_1	Весовой Поставить тигель на водяную баню, выпарить воду, продолжать нагревание на воздушной бане, затем прокалить при $t = 600—700°$ С до постоянной массы P_2
		Потери при прокаливании (ППП)	
		Анализируемые вещества: силикаты	
20	$ППП = \frac{P_1}{P} 100$. (12)	Навеска $P \sim 1$ г из сухого остатка анализа № 16	Весовой Навеску прокалить 1 ч при $t = 900°$ С в электропечи. Охладить в эксикаторе в течение 15 мин. Взвесить. Повторить до постоянной массы P_1
		Оксид титана	
		Анализируемые вещества: силикаты	
21	Плавень Na_2CO_3 + безводный $Na_2B_4O_7$ (2 : 1) H_2SO_4 плотностью $1{,}84 \cdot 10^3$, разбавленная 1 : 5 H_3PO_4 плотностью $1{,}2 \cdot 10^3$ 3%-ный раствор H_2O_2 TiO_2 $K_2S_2O_7$ $TiO_2 = \frac{K}{0{,}0045} 100$, (13) где K — коэффициент (по градуировочной кривой); 0,0045 — проба, взятая для определения с учетом разбавления	Навеску 0,5 г и 2,5 г плавня смешать и добавить еще 1 г плавня. Постепенно сплавить при $t = 800°$ С в течение 15 мин до однородного состояния. Тигель охладить, содержимое перенести в стакан, прилить 30 мл горячей H_2O, 25 мл H_2SO_4, перенести в мерную колбу вместимостью 100 мл, довести водой до метки. Из раствора определяют содержание TiO_2 и Fe_2O_3	Фотоэлектроколориметрический К 90 мл раствора добавить 1 мл H_3PO_4 и 3%-ного раствора H_2O_2 до 100 мл. Налить в кювету калориметра (если есть муть, то фильтровать). Если содержание $TiO_2 < 1\%$, то длина кюветы 50 мм; если $> 1\%$, длина 10 мм. Обработать на ФЭК-М при синем светофильтре. По градуировочной кривой определить содержание TiO_2

Продолжение табл. 10.15

1	2	3	4
	Анализируемые вещества: глазури, содержащие B, Pb, Sr, глинозем, карбонаты		
22	$K_2S_2O_7$ H_2SO_4 плотностью $1,84 \cdot 10^3$, разбавленная 1 : 5 30%-ный раствор сульфосалициловой кислоты 25%-ный раствор NH_4OH 3%-ный раствор H_2O_2 1%-ный раствор NH_4NO_3 $TiO_2 = \frac{K}{0,009} 100.$ (14)	К осадку R_2O_3 (см. анализ № 24) добавить шестикратное количество $K_2S_2O_7$, сплавить при t не выше 800° С до прозрачного сплава. Сплав растворить в стакане в горячей H_2SO_4, раствор перенести в мерную колбу вместимостью 100 мл, довести водой до метки. Из раствора определяют содержание TiO_2 и Fe_2O_3 (см. анализ № 32)	Колориметрический См. анализ № 21
	Нерастворимый остаток в HCl		
	Анализируемые вещества: карбонаты, гипс		
23	HCl плотностью $1,9 \cdot 10^3$, разбавленная 1 : 5 1%-ный раствор $AgNO_3$ $O_{н} = \frac{P_1}{P} 100,$ (15)	Навеска $P \approx 1$ г	Весовой Навеску со 100 мл HCl нагреть при помешивании до растворения. Фильтровать через белую ленту, промыть горячей H_2O до исчезновения ионов Cl (проба с $AgNO_3$). Фильтр осторожно озолить, прокалить при $t = 800-900°$ С 25—30 мин до постоянной массы P_1
	Сумма полуторных оксидов		
	Анализируемые вещества: глазури, содержащие B_2O_3, SrO, песок, карбонаты, гипс		
24	Метилоранж 10%-ный раствор NH_2OH 1%-ный раствор NH_4NO_3, нейтрализованный по метилоранжу HCl плотностью $1,19 \cdot 10^3$ 1%-ный раствор $AgNO_3$ $\sum R_2O_3 = \frac{P_1}{P} 100.$ (16)	Определяют после кремнезема из навески P 1 г (см. анализ № 6). Фильтрат с промывными водами выпарить до 250 мл	Весовой Концентрированный фильтрат с 5 мл HCl нагреть до кипения. Добавить 2—3 капли метилоранжа, по каплям 10%-ный раствор NH_4OH до изменения окраски. Держать на слабом огне до полной коагуляции. Фильтровать через белую или красную ленту. Промыть 4 раза горячим NH_4NO_3. Фильтр перенести в стакан, в котором велось осаждение, растворить осадок в HCl, разбавленной 1 : 5, растереть в кашицу с фильтром, прилить горячей H_2O до 150 мл и 10%-ный раствор NH_4OH до осаждения. Фильтровать и промыть снова до удаления ионов Cl (проба с 1%-ным раствором $AgNO_3$). Фильтр озолить и прокалить при $t = 1000°$ С 1 ч, охладить в течение 15 мин. Повторить до постоянной массы P_1. Фильтрат используется в анализах № 37—40, 42, 46, 70, осадок—в анализах № 22, 29, 32
	Анализируемые вещества: глазури, содержащие PbO и B_2O_3		
25	То же См. формулу (16)	Определяют после PbO из фильтрата (см. анализ № 53). Фильтрат кипятить до удаления H_2S; фильтровать серу; промыть горячей H_2O	То же
	Анализируемое вещество: глинозем		
26	То же и $K_2S_2O_7$ $\sum R_2O_3 = \frac{P_1 250}{P 100} 100,$ (17)	Определяют после SiO_2 в фильтрате (см. анализ № 4). Остаток в тигле с $K_2S_2O_7$ сплавить; сплав растворить в HCl, разбавить, присоединить к фильтрату (раствор А). Довести до 250 мл H_2O. Взять 100 мл для определения (далее используется в анализе № 41)	То же
	Оксид алюминия		
	Анализируемые вещества: силикаты		
27	10%-ный раствор NH_4OH Конго красный Ксиленоловый оранжевый HCl плотностью $1,19 \cdot 10^3$ Ацетатный буферный раствор 1%-ный раствор NH_4NO_3, нейтрализованный по метилоранжу $Al(NO_3)_3$ $Zn(NO_3)_2$ 0,05 н. раствор трилона Б $Al_2O_3 = (V - V_1K - V_2) \frac{T500}{500P} 100,$ (18) где V — объем трилона Б; V_1 — объем $Zn(NO_3)_2$, K — поправка на титр $Zn(NO_3)_2$; V_2 — количество трилона Б, связанное с Fe и Ti, мл, $V_2 = \frac{P(Fe_2O_3 + TiO_2)}{T_1} \frac{50}{100 \cdot 500},$ (19) где T, T_1 — титры трилона Б соответственно по Al_2O_3 и Fe_2O_3	Фильтрат и промывные воды (см. анализ № 1). Навеска P 50 мл	Комплексометрический К пробе в коническую колбу вместимостью 250 мл добавить 50 мл раствора трилона Б (для глин, каолинов, масс) или 25 мл (для пегматитов и шпатов). Кипятить 3 мин на электроплитке, охладить; нейтрализовать 10%-ным раствором NH_4OH по конго, прилить 10 мл $Al(NO_3)_3$, 8 капель ксиленолового оранжевого и H_2O до 150 мл. Избыток трилона титровать раствором $Zn(NO_3)_2$ до перехода окраски в розовую

Продолжение табл. 10.15

1	2	3	4
	Анализируемые вещества: силикаты		
28	0,05 н. раствор трилона В 0,05 н раствор $Zn(CH_3COO)_2$ $AlCl_3$ Ацетатный буферный раствор 4%-ный раствор NaF NH_4OH, разбавленный 1 : 1 HCl, разбавленная 1 : 1 0,1%-ный раствор ксиленолового оранжевого $$Al_2O_3 = \frac{VK\,0{,}001275 \cdot 100n}{P}, \quad (20)$$ где K — коэффициент нормальности $Zn(CH_3COO)_2$ по чистой соли Al; n — коэффициент разбавления раствора; 0,001275 — титр трилона Б по Al_2O_3	В мерную колбу к фильтрату после отделения SiO_2 (см. анализ № 1) добавить H_2O до 250 мл. Аликвотную порцию и 200 мл H_2O поместить в коническую колбу	Комплексометрический К раствору добавить 10–60 мл трилона В (в зависимости от содержания Al_2O_3) до исчезновения осадка Al_2O_3. Нагреть до $t = 50°$ С, нейтрализовать NH_4OH по фенолфталеину и проверить полноту нейтрализации ксиленоловым оранжевым. Добавить 20 мл NaF, кипятить 2—3 мин, охладить, прилить 3—4 капли ксиленолового оранжевого. Избыток трилона Б титровать $Zn(CH_3COO)_2$ до фиолетовой окраски. Количество $Zn(CH_3COO)_2$ не фиксируют. Добавить 40 мл NaF, кипятить 2–3 мин, раствор быстро охладить и титровать освободившийся раствор трилона Б раствором $Zn(CH_3COO)_2$. Объем $Zn(CH_3COO)_2$ фиксируют
	Анализируемые вещества: глазури, содержащие B_2O_3, SrO, PbO, песок, карбонаты, гипс, глинозем		
29	$Al_2O_3 = \sum R_2O_3 - TiO_2 - Fe_2O_3 \quad (21)$	—	Расчетный (по разности) из анализов № 21, 24
	Анализируемое вещество: сухой остаток водной вытяжки глин		
30	$Al_2O_3 = \sum R_2O_3 - Fe_2O_3 - TiO_2. \quad (22)$	—	То же
	Оксид железа		
	Анализируемые вещества: силикаты		
31	Na_2CO_3 безводный + $Na_2B_4O_7$ в соотношении 2 : 1 H_2SO_4 плотностью $1{,}84 \cdot 10^3$, разбавленная 1 : 5 H_3PO_4 плотностью $1{,}2 \cdot 10^3$ 3%-ный раствор H_2O_2 Fe_2O_3 $K_2S_2O_7$ 30%-ный раствор сульфосалициловой кислоты 25%-ный раствор NH_4OH $$Fe_2O_3 = \frac{K}{0{,}0005} 100, \quad (23)$$ где 0,0005 — [illegible] с учетом разбавления	См. анализ № 21	Фотоэлектроколориметрический Отобрать 10 мл раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавить 10 мл сульфосалициловой кислоты и 25%-ного раствора NH_4OH до появления запаха, H_2O до метки. Фильтровать в кювету колориметра ФЭК-М до черты. При содержании $Fe_2O_3 <$ < 1% длина кюветы 50 мм. Обработать на колориметре при синем светофильтре согласно инструкции. По оптической плотности и градуировочной кривой найти концентрацию K, г/мл, Fe_2O_3
	[illegible] SrO, PbO, B_2O_3, глинозем, гипс, карбонаты, песок		
32	См. анализ № 31 $$Fe_2O_3 = \frac{K}{0{,}001} 100. \quad (24)$$	Определяют из раствора анализа № 22	См. анализ № 31
	Анализируемое вещество: сухой остаток водной вытяжки глин		
33	См анализ № 31 См. формулу (23) с учетом разбавления	Определяют после нахождения содержания SiO_2 из фильтрата (см. анализ № 4). Берут 100 мл из 250 мл раствора А. Остальное см. анализ № 41	См анализ № 31
	Анализируемые вещества: силикаты		
34	HCl плотностью $1{,}174 \cdot 10^3$ Na_2CO_3 безводный KJ 0,5%-ный раствор крахмала 0,1 н. раствор $Na_2S_2O_3$ $$Fe_2O_3 = \frac{VK\,0{,}0008}{P} 100, \quad (25)$$ где V — объем $Na_2S_2O_3$; 0,0008 — титр $Na_2S_2O_3$ по Fe_2O_3; K — фактор пересчета разбавления раствора	Определяют после нахождения содержания SiO_2 (см анализы № 9 и 10) из фильтрата. Отобрать 50 мл раствора, нейтрализовать безводным Na_2CO_3 по конго, подкислить до посинения, добавить 0,5 мл избытка HCl и 0,5–1,5 мл KJ. Оставить на 5 мин	Объемный с выделением SiO_2 Выделившийся J_2 титровать 0,1 н. раствором $Na_2S_2O_3$ до бледно-желтого цвета, потом по крахмалу — до бесцветного или розового
	Оксид кальция		
	Анализируемые вещества: силикаты		
35	0,05 н. раствор трилона Б 20%-ный раствор NaOH 25%-ный раствор триэтаноламина бесцветного Хром темно-синий $CaCl_2$ 1%-ный раствор NH_4NO_3 Насыщенный раствор $(NH_4)_2C_2H_4O_2$ HCl плотностью $1{,}19 \cdot 10^3$ NH_4OH HNO_3 $$CaO = \frac{VT500}{50P} 100, \quad (26)$$ где V — объем трилона В, затраченный на титрование; T — титр трилона Б по CaO	Установить титр трилона Б по CaO (титр раствора CaO проверить весовым методом) одним из двух методов. 1. В присутствии R_2O_3 из мерной колбы с фильтратом после определения SiO_2 (см. анализ № 1) отобрать пипеткой 50 мл раствора в коническую колбу, долить 10 мл 25%-ного раствора триэтаноламина, 20 мл NaOH и H_2O до 100 мл. 2. После удаления R_2O_3 отобрать 200 мл раствора (см. анализ № 1) в стакан, долить 5 мл NH_4OH, нагреть, добавить 2–3 капли HNO_3, нейтрализовать NH_4OH по метилоранжу. Выдержать до полного осаждения $R(OH)_3$. Фильтровать через красную ленту. Осадок промыть горячим раствором NH_4NO_3, растворить в том же стакане 25 мл HNO_3. Отмыть от ионов Cl (проба по $AgNO_3$). Раствор выпарить менее чем до 200 мл, перенести в мерную колбу, долив воды до 200 мл, отобрать 50 мл, добавить H_2O до 150 мл, кипятить до удаления NH_3 (по лакмусу). Охладить и долить 20 мл 20%-ного раствора NaOH	Комплексометрический Титровать по хрому темно-синему до перехода красной окраски в синюю (при естественном освещении или лампах дневного света)

Продолжение табл. 10.15

1	2	3	4
	Анализируемое вещество: каолин обогащенный		
36	0,5 н. раствор трилона Б HCl конц., разбавленная 1 : 1, 1 : 3 20%-ный раствор KOH 25%-ный раствор NH_4OH 0,1 н. раствор $CaCl_2$ фиксанальный Na_2CO_3 безводный $Na_2B_4O_7$ безводный 30 и 0,5%-ный растворы уротропина NH_4Cl (соль) KCl $CaO = \frac{VT}{P} \cdot 100.$ (27)	Навеску P = 0,5 г, 5—6 г Na_2CO_3 и $Na_2B_4O_7$, разбавленного 2 : 1, сплавить при t=900—950°C. После остывания перенести в стакан со 100 мл HCl, разбавленной 1 : 3. После растворения в мерную колбу долить H_2O до 250 мл. Отобрать пипеткой 100 мл, нейтрализовать NH_4OH до появления осадка, добавить HCl, разбавленную 1 : 1, до растворения осадка, 0,5 г NH_4Cl, 15 мл 30%-ного раствора уротропина, нагреть до t = 80° С 20 мин, фильтровать через красную ленту. Осадок промыть теплым 0,5%-ным раствором уротропина	Комплексометрический Добавить индигокармин, 20%-ный раствор KOH до изменения окраски, затем 2—3 мл KOH (pH 12) титровать трилоном Б до гашения флуоресценции и перехода окраски в фиолетовую
	Анализируемые вещества: карбонаты, гипс		
37	0,05 н. раствор трилона Б 20%-ный раствор NaOH Хром темно синий См. формулу (26)	Установить титр трилона Б по CaO. Раствор после выделения полуторных оксидов (см. анализ № 24) довести в мерной колбе до 500 мл. Отобрать 25 мл раствора, долить H_2O до 100 мл. Кипятить до удаления NH_3 (по лакмусу), охладить, добавить H_2O до 100 мл	Комплексометрический Добавить 8 капель хрома темно синего, 10 мл трилона Б, 20 мл 20%-ного раствора NaOH и дотитровать трилоном Б до перехода окраски в сине фиолетовую (при естественном освещении или лампах дневного света)
	Анализируемые вещества: глазури, содержащие SrO и B_2O_3		
38	HCl плотностью 1,19·10³, разбавленная 1 : 3 $(NH_4)_2C_2H_4O_2$, насыщенный раствор 10%-ный раствор NH_4OH H_2SO_4 плотностью 1,84·10³, разбавленная 1 : 4 0,1 н. раствор $KMnO_4$ $CaO = \frac{(0{,}0061V - 1{,}1794g)\,500}{250P} \cdot 100,$ (28) где V — объем $KMnO_4$; g — масса CaO + SrO (V и g — среднее из двух значений)	К фильтрату после выделения R_2O_3 (см. анализ № 21) долить H_2O до 500 мл в мерную колбу. Разделить пополам. Растворы подкислить HCl, нагреть до кипения, добавить 30 мл $(NH_4)_2C_2H_4O_2$, нейтрализовать NH_4OH с некоторым избытком и дать отстояться	Комбинированный Определение проводить параллельно в обоих стаканах. Осадок фильтровать через синюю ленту, промыть до исчезновения ионов Cl (проба на $AgNO_3$). Фильтрат используют в анализе № 18. Фильтр высушить и озолить в тигле при t = 1000° С в течение 30 мин. Довести до постоянной массы (CaO + SrO). Осадок растворить в HCl, осадить $(NH_4)_2C_2H_4O_2$, 2—3 ч дать отстояться, фильтровать. Промыть холодной H_2O до отсутствия ионов Cl. На фильтре обработать 25 мл H_2SO_4 и промыть горячей H_2O в колбу. К фильтрату долить 10 мл H_2SO_4, нагреть до t = 80° С и т тро- [illegible] $KMnO_4$
	Анализируемые вещества: глазури, содержащие SrO и B_2O_3		
39	HNO_3 плотностью 1,4·10³, разбавленная 1 : 5 $(NH_4)_2C_2H_4O_2$, насыщенный раствор на холоду 25%-ный раствор NH_4OH H_2SO_4 плотностью 1,84·10³, разбавленная 1 : 10 и 1 : 4 0,1 н. раствор $KMnO_4$ C_2H_5OH абсолютный $(C_2H_5)_2O$ абсолютный $CaO = \frac{0{,}0028V}{P} \cdot 100,$ (29) где V — объем 0,1 н. раствора $KMnO_4$ 0,0028 — титр $KMnO_4$ по CaO	Фильтрат (см. анализ № 21) выпарить до 150—200 мл, подкислить HCl	Весовой Нагреть до кипения, осадить 30 мл $(NH_4)_2C_2H_4O_2$, нейтрализовать NH_4OH, дать отстояться, фильтровать через синюю ленту, промыть до отсутствия ионов Cl и прокалить при t = 1000° С до постоянной массы P_1. Перенести в коническую колбу с притертой пробкой и растворить в HNO_3. Выпарить до сухого остатка и высушить при t = 140° С в течение 2 ч. Остудить, долить 20 мл C_2H_5OH + 20 мл $(C_2H_5)_2O$ и оставить на 3 ч. Жидкость фильтровать через плотный фильтр, смоченный смесью C_2H_5OH и $(C_2H_5)_2O$, промыть до чистой промывной смеси (проба на выпаривание). Фильтрат выпарить досуха, осадок растворить в 10 мл горячей H_2O, вскипятить, долить 15 мл $(NH_4)_2C_2H_4O_2$, нагреть и дать отстояться 2 ч. Фильтровать через синюю ленту и промыть H_2O, долить 2—3 капли NH_4OH до отсутствия ионов Cl. Осадок перенести в колбу, фильтр обработать H_2SO_4, в ту же колбу добавить 10 мл H_2SO_4 и титровать $KMnO_4$
	Анализируемые вещества: песок, силикаты		
40	HCl, разбавленная 1 : [illegible] Раствор $(NH_4)_2C_2H_4O_2$, насыщенный на холоду, и 1%-ный раствор NH_4OH Вместо HCl можно использовать HCH_3COO конц $CaO = \frac{P_1}{P} \cdot 100.$ (30)	Фильтрат и промывные воды после определения R_2O_3 (см. анализ № 24) выпарить до 200 мл	Весовой Подкислить HCl, нагреть до кипения, при помешивании осаждать $(NH_4)_2C_2H_4O_2$, затем долить NH_4OH до перехода окраски в желтую. Оставить на 2 ч, фильтровать через синюю ленту. Промыть 1%-ным раствором $(NH_4)_2C_2H_4O_2$ до отсутствия ионов Cl (проба с $AgNO_3$). Фильтрат используют в анализе № 45. Фильтр с осадком прокалить при t = 900—950° С до постоянной массы P_1
	Анализируемое вещество: остаток водной вытяжки глин		
41	См. анализ № 35 См. формулу (26)	Фильтрат после определения R_2O_3 и FeO (см. анализы № 26 и 33) выпарить, долить H_2O до 200 мл в мерную колбу, взять 50 мл раствора пипеткой. Остальное см. в анализе № 45	См. анализ № 35

Продолжение табл. 10.15

1	2	3	4
	Анализируемые вещества: силикаты		
42	Раствор $(NH_4)_2C_2H_4O_2$, насыщенный на холоду, и 1%-ный раствор $(NH_4)_2C_2H_4O_2$ 0,05 н. раствор $KMnO_4$ HCl H_2SO_4 разбавленная $CaO = \frac{VTK\,100}{P}$, (31) где V — объем $KMnO_4$; T — титр $KMnO_4$ по CaO, K — фактор пересчета на объем 250 мл	К фильтрату и промывным водам после определения R_2O_3 (см. анализ № 21) долить 2—3 капли HCl, выпарить до 200 мл, довести до кипения, добавить 15 мл $(NH_4)_2C_2H_4O_2$, кипятить 2—3 мин, оставить на 2—3 ч	**Объемный** Осадок фильтровать через синюю ленту, промыть до отсутствия ионов Cl (проба на $AgNO_3$). Осадок смыть с фильтра в стакан, долить 50 мл H_2SO_4, H_2O до 100 мл, нагреть до t = 70—80° С и титровать $KMnO_4$ до устойчивой окраски
	Оксид магния		
	Анализируемые вещества: каолины, песок		
43	0,05 н. раствор трилона Б Хром темно-синий или тимолфталексон KCl $MgSO_4$ фиксанальный Аммиачный буферный раствор (pH 10) Na_2CO_3 HCl, разбавленная 1 : 3 NH_3 водный NH_4Cl кристаллический 30 и 0,5%-ный растворы уротропина $MgO = \frac{(V_0 - V)\,T}{P}\,100$, (32) где V_0 — объем трилона Б, пошедший на титрование MgO + CaO, V — объем трилона Б, пошедший на титрование CaO, T — титр трилона Б по MgO	Определить титр трилона Б по $MgSO_4$. Пробу P = 0,5 г сплавить с 5—6 г Na_2CO_3 при t = 900° С, выдержать 3—5 мин, охладить, опустить в стакан со 100 мл HCl, после растворения охладить и довести до 250 мл в мерной колбе. Взять 100 мл в стакан вместимостью 300 мл. Нейтрализовать по бумаге конго NH_3 водным, добавить 0,5 г NH_4Cl, 15 мл 30%-ного раствора уротропина, нагревать до t = 80° С 15—20 мин, фильтровать осадок, промыть теплым 0,5%-ным раствором уротропина	**Комплексометрический** Фильтрат собрать в коническую колбу, долить 10—15 мл аммиачного буферного раствора, 0,1 г индикатора, титровать трилоном Б до изменения окраски
	Анализируемые вещества: силикаты		
44	0,025 н. раствор трилона Б 25%-ный раствор триэтаноламина бесцветного 25%-ный раствор винной кислоты Хром темно-синий Аммиачный буферный раствор $MgO = \frac{500\,(V_0 - V)\,100T}{50P}$ (33)	Определить титр трилона Б по MgO · T = T_1 · 0,718 (T_1 — титр трилона Б по CaO). Определяют после нахождения содержания SiO_2 из фильтрата (см. анализ № 1). Отобрать 50 мл фильтрата, долить 10 мл триэтаноламина или винной кислоты, 50 мл аммиачного буферного раствора и 7—8 капель хрома темно-синего	**Комплексометрический** Титровать трилоном Б до перехода окраски в синюю при естественном освещении или лампах дневного света
	Анализируемые вещества: силикаты		
45	HCl плотностью 1,19 · 10³ $(NH_4)_2NaHPO_4$ NH_4OH $MgO = \frac{P_1\,0{,}363}{P}\,100$, (34) где 0,363 — фактор пересчета $Mg_2P_2O_7$ на MgO	После определения CaO (см. анализ № 40) фильтрат выпарить до 200 мл, долить HCl до кислой реакции, затем $(NH_4)_2NaHPO_4$ при помешивании и NH_4OH до щелочной реакции и еще 1/3 объема раствора	**Весовой** Фильтровать на второй день через синюю ленту, промыть NH_4OH до исчезновения ионов Cl (проба на $AgNO_3$). Прокалить осадок при t = 900—950° С до постоянной массы P_1
	Анализируемые вещества: карбонаты, гипс		
46	0,05 н. раствор трилона Б Аммиачный буферный раствор Хром темно-синий $MgO = \frac{(V_1 - V)\,T\,500}{25P}\,100$. (35)	Фильтрат и промывные воды после определения ΣR_2O_3 (см. анализ № 24) разбавить H_2O до 500 мл в мерной колбе. Определяют MgO после нахождения содержания CaO	**Комплексометрический** Отобрать пипеткой 25 мл фильтрата, добавить H_2O до 100 мл, 40 мл аммиачного буферного раствора, 8 капель хрома темно-синего. Титровать трилоном Б до перехода окраски в синюю (при естественном свете или лампах дневного света)
	Анализируемое вещество: сухой остаток водной вытяжки глин и каолинов		
47	См. анализ № 43 См. формулу (32)	См. анализ № 41	См. анализ № 43
	Анализируемые вещества: глазури, содержащие B_2O_3 и SrO		
48	0,025 н. раствор трилона Б 10%-ный раствор NH_4OH Аммиачный буферный раствор Хром темно-синий $MgO = \frac{VT}{P}$, (36) где V — объем трилона Б; T — титр трилона Б по MgO	Фильтрат после определения CaO и SrO (см. анализ № 38) выпарить до 150 мл, долить 40 мл аммиачного буферного раствора и 7—8 капель хрома темно-синего	**Комплексометрический** Титровать трилоном Б до перехода окраски в синюю при естественном освещении или лампах дневного света

Продолжение табл. 10.15

1	2	3	4
	Оксид стронция		
	Анализируемые вещества: глазури, содержащие B_2O_3 и SrO		
49	$SrO = \sum (SrO + CaO) - CaO$. (37)	См. анализ № 38	Расчетный, объемно-весовой. См. анализ № 38
	Анализируемые вещества: глазури, содержащие B_2O_3 и SrO		
50	$SrO = \frac{P_1 \, 0{,}5641 \cdot 100}{P}$, (38) где 0,5641 — фактор пересчета $SrSO_4$ на SrO	См. анализ № 39	Весовой с использованием безводной смеси спирта и эфира См. анализ № 39 до последнего фильтрования. Полученный при этом осадок растворить горячей H_2O, фильтр промыть горячей H_2O в платиновую чашку. Раствор с промывными водами и 1—2 каплями H_2SO_4 выпарить и прокалить при t = 700° С до постоянной массы P_1
	Анализируемое вещество: карбонат стронция		
51	См. формулы (37) и (38)	Определяют после нахождения нерастворимого в HCl остатка (см. анализ № 23)	Расчетный, объемно-весовой, весовой с использованием безводной смеси спирта и эфира См. анализы № 38 и 50
	Анализируемые вещества: силикаты		
52	25%-ный раствор NH_4OH $(NH_4)_2CO_3$ HNO_3, разбавленная 1 : 10 10%-ный раствор трилона Б 10%-ный раствор $(NH_4)_2SO_4$ 1 : 1 раствор HCl Спирт 96%-ный $SrO = \frac{(P_1 - P_2)\, 0{,}5641}{P} \cdot 100$, (39) где 0,5641 — фактор пересчета $SrSO_4$ на SrO	Раствор А: к 12 г 10%-ного раствора $(NH_4)_2SO_4$ и 1 г 10%-ного раствора трилона Б на 100 мл H_2O добавить HCl до pH = 7 Раствор Б: 100 мл 50%-ного спирта и 1 мл $(NH_4)_2SO_4$	Комбинированный весовой 150 мл нагреть до t = 700° С, добавить NH_4OH до появления запаха, 3 г $(NH_4)_2CO_3$ и 15 мл NH_4OH, вскипятить и отстоять. Фильтровать через синюю ленту, промыть 1%-ным раствором $(NH_4)_2CO_3$ 3—4 раза. К 50 мл фильтрата добавляют 1% $(NH_4)_2CO_3$ и 1 мл NH_4OH. Промыть фильтр 15 мл HNO_3 и горячей H_2O. Раствор нагреть и повторить осаждение. Фильтр с осадком озолить и прокалить при t = 1100° С до постоянной массы P_1 (CaO + SrO). Осадок CaO + SrO растворить в HNO_3, долить в мерную колбу H_2O до 50 мл. Отобрать аликвотную порцию, содержащую 50 мг (CaO + SrO в пересчете на CaO + SrO) и выпарить досуха. К остатку долить 2 мл H_2O, 2—3 мл трилона Б, 0,2—0,3 мл NH_4OH, 2 мл $(NH_4)_2SO_4$ и метиловый красный. Подкислить HCl и нагревать 60 мин (если нет осадка — 2 ч и оставить до завтра). Фильтровать через синюю ленту. Осадок прокалить при t — —450° С до постоянной массы P_2
	Оксид свинца		
	Анализируемые вещества: глазури, содержащие PbO_4 и B_2O_3		
53	NH_4OH разбавленный HCl разбавленная H_2S газ и раствор HNO_3 H_2SO_4, разбавленная 1 : 5 C_2H_5OH $PbO = \frac{P_1 \, 0{,}7359}{P} \cdot 100$, (40) где 0,7359 — фактор пересчета $PbSO_4$ на PbO	Фильтрат после выделения SiO_2 (см. анализ № 6) разбавить H_2O, нейтрализовать NH_4OH по метилоранжу и слабо подкислить HCl	Весовой Раствор нагреть до кипения пропустить H_2S до полного осаждения с избытком. Осадок фильтровать, промыть раствором H_2S. Фильтрат используют в анализе № 25. Фильтр с осадком в тигле озолить, долить HNO_3, высушить на водяной бане. Остаток с H_2SO_4 выпарить досуха, прокалить при t = 300° С до выделения паров SO_3 и исчезновения NO_2, охладить. Горячей H_2O смыть в стакан, добавить 50 мл C_2H_5OH и дать отстояться 2—3 ч. Осадок фильтровать через синюю ленту, промыть подкисленной водой, затем C_2H_5OH до исчезновения ионов SO_4 (проба на $BaCl_2$). Фильтр высушить, озолить и прокалить при t не выше 600° С до постоянной массы P_1
	Анализируемые вещества: силикаты		
54	$HF + H_2SO_4$, разбавленные 2 : 1 H_2SO_4, разбавленная 1 : 1 NH_4CNS 0,05 н раствор трилона Б 20%-ный раствор $(NH_4)(CH_3COO)$ NH_4OH, разбавленный 1 : 1 Ксиленоловый оранжевый $PbO = \frac{VT100}{P}$, (41) где T — титр трилона Б по PbO	Навеску P = 0,3—0,5 г и 10 мл раствора $HF + H_2SO_4$ нагреть на водяной бане и на электроплитке до удаления паров кислоты. Долить 10 мл разбавленной H_2SO_4 и выпарить. Добавить 70 мл H_2O, кипятить 20 мин и оставить на ночь	Комплексометрический Осадок фильтровать через синюю ленту, промыть 2%-ным H_2SO_4 до отсутствия Fe^{3+} [проба на $NH_4(CH_3COO)$], CNS и водой. Осадок вернуть в стакан, долить 35—40 мл $NH_4(CH_3COO)$ и нагреть до t = 80—90° С в течение 15—20 мин. Охладить, добавить H_2O до 200 мл, ксиленолового оранжевого и NH_4OH до появления красно-фиолетовой окраски. Титровать раствором $HF + H_2SO_4$ до желтой окраски
	Оксид марганца		
	Анализируемое вещество: каолин обогащенный		
55	H_2SO_4, разбавленная 1 : 1 H_3PO_4 1%-ный раствор $AgNO_3$ $(NH_4)_2S_2O_8$ соль $MnSO_4$ По калибровочной кривой	Навеску P = 1 г и 10 мл H_2SO_4 кипятить в стакане 20 мин, охладить раствор, фильтровать через синюю ленту. Фильтрат, 2 мл H_3PO_4, 5 мл $AgNO_3$ и $(NH_4)_2S_2O_8$ умеренно кипятить до устойчивой розовой окраски	Колориметрический Охладить раствор, разбавить H_2O до 100 мл в мерной колбе, обработать на ФЭК М при зеленом светофильтре (540—570 нм) в кювете толщиной 30—50 мм

Продолжение табл. 10.15

1	2	3	4
	Оксид меди		
	Анализируемое вещество: каолин обогащенный		
56	HNO_3 разбавленная 1 : 1 и 1 : 3 50%-ный раствор кислоты лимонной Пиридин чистый 10%-ный раствор NH_4CNS $CHCl_3$ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ NH_4OH $$CuO = \frac{V\,0{,}0004}{P}\,100, \quad (42)$$ где V — объем стандартного раствора, прилитого к пробе В; 0,0004 — титр стандартного раствора	Навеску каолина $P \sim 5$ г и 30 мл разбавленной 1 : 1 HNO_3 нагреть и кипятить 5—10 мин. Осадок фильтровать, промыть 5—6 раз горячей H_2O и удалить	Колориметрический (комплекс меди с пиридином) Фильтрат выпарить до 5 мл, долить 2 мл лимонной кислоты и NH_4OH до pH 7 (по лакмусу), затем кислоты лимонной до кислой реакции и еще 1 мл. Раствор А поместить в пробирки Эггерца для колориметрирования, добавить 4 мл NH_4CNS, 0,5 г пиридина, 5 мл $CHCl_3$ и встряхнуть. В другой пробирке (раствор В) 0,5 мл разбавленной 1 : 3 HNO_3, 10—15 мл H_2O и все растворы, прибавленные в пробирку А. Затем в пробирку В по каплям долить стандартный раствор меди при взбалтывании до одинаковой окраски
	Сумма щелочных оксидов ($Na_2O + K_2O$)		
	Анализируемое вещество: каолин обогащенный		
57	HF H_2SO_4 NH_4OH Насыщенный раствор $(NH_4)_2C_2O_2$ 8-оксихинолин 1,5%-ный раствор HCl, разбавленной 1 : 1 $$\sum R_2O = \frac{(P_1 - P_2)\,0{,}488}{P}\,100, \quad (43)$$ где 0,488 — фактор пересчета сульфатов на оксиды	Навеску $P \sim 0{,}5$ г, 2—3 капли H_2O, 2 мл H_2SO_4 и 7—8 мл HF выпарить на электроплитке досуха	Весовой Остаток прокалить при $t - 600°$ С 10 мин, долить 30—40 мл горячей H_2O, 4 мл NH_4OH, перемешать, прокипятить, фильтровать через белую ленту. Осадок промыть 8—9 раз горячей H_2O. Фильтрат нагреть до кипения, добавить 3 мл $(NH_4)_2C_2O_2$, выпарить до 10—15 мл, долить 2 мл 1,5%-ного раствора 8-оксихинолина до желтой окраски. Нагреть 5 мин до $t - 60°$ С, отстоять 2 ч и фильтровать через белую ленту. Промыть осадок H_2O. Фильтрат выпарить до 15 мл, перенести в платиновую чашку и выпарить, нагреть до исчезновения NH_3^- (P_1). Осадок растворить в воде. Раствор используют в анализах № 60, 63. Если есть нерастворимый осадок, то его высушить, озолить фильтр и прокалить до массы P_2
	Анализируемое вещество: каолин обогащенный		
58	NaCl KCl HCl HF H_2SO_4 По калибровочной кривой	Навеску P — 0,5 г, H_2O, 2 мл H_2SO_4, 7—8 мл HF выпарить досуха на электроплитке. Остаток прокалить при $t - 600°$ С 10 мин. Долить 2 мл HCl, 2 мл H_2O. Нагреть, фильтровать, долить H_2O до 100 мл в мерную колбу. Приготовить стандартный раствор NaCl — KCl (см. с. 211)	Пламенно-фотометрический
	Оксид калия		
	Анализируемые вещества: силикаты		
59	H_2SO_4 плотностью $1{,}84 \cdot 10^3$ HCl плотностью $1{,}19 \cdot 10^3$ HF NaCl KCl По калибровочной кривой или двум ближайшим стандартным растворам с помощью линейной интерполяции	См. анализ № 58 ($P = 0{,}2$ г для полевых шпатов)	Пламенно-фотометрический
	Анализируемые вещества: силикаты		
60	25%-ный раствор $CoSO_4$ 50%-ный раствор $NaNO_2$ 80%-ный раствор HCH_3COO 2,5%-ный раствор Na_2SO_4 H_2SO_4, разбавленная 1 : 7 0,1 н. раствор $KMnO_4$ 0,1 н. раствор щавелевой кислоты $$K_2O = \frac{(V_1 - V_2)\,K0{,}000856}{P}\,100, \quad (44)$$ где K — фактор пересчета на объем 100 мл раствора; 0,000856 — титр $KMnO_4$ по K_2O; V_2 — объем кислоты	Определяют после нахождения $\sum R_2O$ (см. анализ № 57). Раствор сульфатов довести до 100 мл H_2O в мерной колбе. Раствор $KMnO_4$, 250 мл горячей H_2O и аликвотную порцию $KMnO_4$ нагреть до $t - 80°$ С	Кобальто-нитритный 25 (или 50) мл раствора, 10 мл $CoSO_4$, 12 мл $NaNO_2$, 2 мл HCH_3COO нагревать на кипящей водяной бане 1 ч под часовым стеклом, выпарить до 10 мл при помешивании. Охладить, долить 50—70 мл холодной H_2O, перемешать, отстоять осадок, фильтровать через стеклянный фильтр № 3—4 под легким отсосом. Осадок промыть Na_2SO_4 до бесцветных промывных вод и 3 раза холодной H_2O. Фильтр с осадком поместить в раствор $KMnO_4$, добавить 10—15 мл H_2SO_4 и перемешать. Нагревать на водяной бане при $t - 80°$ С до исчезновения желтого осадка (выпадает MnO_2) и еще 15 мин. Прилить аликвоту щавелевой кислоты до обесцвечивания. Избыток кислоты титруют $KMnO_4$ до устойчивой окраски
	Оксид натрия		
	Анализируемые вещества: силикаты		
61	См. анализ № 59	См. анализ № 58	См. анализ № 59
	Анализируемые вещества: силикаты		
62	$$NaO = \frac{P_1 - (V_1 - V_2)\,0{,}000856K \cdot 1{,}849 \cdot 0{,}4366}{P}\,100, \quad (45)$$	Определяют после нахождения $\sum R_2O$ (см. анализ № 57) и K_2O (см. анализ № 60)	Расчетный (по сумме щелочных оксидов)

1	2	3	4
62	где 1,849 — фактор пересчета K_2SO_4 на K_2O; 0,4366 — фактор пересчета Na_2SO_4 на Na_2O; P — навеска, высушенная при $t = 100°$ С под вакуумом P_1 — сумма сульфатов из анализа № 57		V_1, V_2 из анализа № 60

Анализируемые вещества: силикаты

63	$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (уранилацетат) $Mg(CH_3COO)_2$ $H(CH_3COO)$ 90- и 96%-ный растворы C_2H_5OH $$N_2O = \frac{P_1 0{,}0201}{P} 100, \quad (46)$$ где 0,0201 — фактор пересчета, полученной массы на Na_2O	Определяют после нахождения $\sum R_2O$ весовым методом (см. анализ № 57). Взять осадок сульфатов и 10 мл H_2O	Магний уранилацетатный Раствор на холоду + магний + уранилацетат по каплям (1,8 мл на 1 мг сульфатов) перемешать до появления осадка. Отстоять 1,5 ч при комнатной температуре. Фильтровать под разрежением через стеклянный фильтр, промыть 3—4 раза реактивным раствором, потом долить 96%-ный раствор C_2H_5OH, отсосать под вакуумом 10—15 мин, сушить 15 мин при $t = 100°$ С до постоянной массы P_1

Анализируемое вещество: жидкое стекло

64	0,1 н раствор HCl $$Na_2O = \frac{0{,}0031V}{P} 100, \quad (47)$$ где V — объем 0,1 н. раствора HCl; 0,0031 — титр HCl по Na_2O	Навеску P = 1 г растворить в горячей H_2O, перемешать, кипятить 10 мин	Объемный Раствор остудить, титровать HCl по метилоранжу до бледно-розового оттенка

Оксид лития

Анализируемые вещества: силикаты

65	См. анализ № 59 По калибровочной кривой	См. анализ № 58	См анализ № 58

Золото

Анализируемое вещество: золотосодержащая зола

66	HNO_3 конц. HCl конц Хлорная вода 10%-ный раствор $N_2H_4 \cdot 2HCl$ $$Au = \frac{P_1}{P} 100. \quad (48)$$	Навеску P = 1 г на водяной бане обработать HNO_3 и HCl, разбавленной 3 : 1. Выпарить до сиропообразного состояния и 3 раза долить HCl конц. Если осталась пленка Au, обработать хлорной водой до растворения	Весовой Раствор разбавить H_2O, нагреть до t = 60—70° С, охладить и фильтровать через синюю ленту. Фильтр промыть H_2O, долить HCl конц. 3—4 мл (100 мл). Раствор $N_2H_4 \cdot 2HCl$ довести до полутора объемов исходного раствора. Раствор перемешивать в теплом месте 1—2 ч. Взять пробу $N_2H_4 \cdot 2HCl$ на полноту осаждения. Через 2 ч фильтровать, промыть H_2O, высушить осадок, озолить, прокалить, взвесить до массы P_1

Общая сера

Анализируемые вещества: силикаты

67	HCl плотностью $1{,}19 \cdot 10^3$ HNO_3 плотностью $1{,}4 \cdot 10^3$ 10%-ный раствор NH_4OH 10%-ный раствор $BaCl_2$ $$SO_3 = \frac{P_1 0{,}343}{P} 100, \quad (49)$$ где 0,343 — фактор пересчета $BaSO_4$ на SO_3	Пробу P ~ 1 г высушить при t = 105—110° С	Окислительное кислотное разложение Пробу 10 мл HNO_3, 20 мл HCl выпарить досуха на водяной бане. Остаток смочить HCl, выпарить до исчезновения HCl и NO_2. Долить 10 мл HCl, выдержать 10 мин, добавить 100 мл горячей H_2O, перемешать и фильтровать через синюю ленту. Промыть горячей H_2O 7—8 раз. Фильтрат нейтрализовать NH_4OH по метилоранжу, долить HCl (1% от объема), довести до кипения, добавить 10—15 мл $BaCl_2$, кипятить 3—5 мин и оставить на 12 ч. Фильтровать через синюю ленту. Промыть горячей H_2O до отсутствия ионов Cl (проба с $AgNO_3$). Фильтр с осадком подсушить, озолить, прокалить при t = 850—900° С до постоянной массы P_1

Анализируемые вещества: силикаты

68	HCl плотностью $1{,}19 \cdot 10^3$ Na_2CO_3 безводный 10%-ный раствор $BaCl_2$ $NaNO_3$ кристаллический См формулу (49)	Навеску P ~ 1 г с 2,5—5 г Na_2CO_3 и 0,1 г $NaNO_3$ в платиновом тигле сплавить при t = 1100° С до однородного состояния	Щелочная окислительная плавка Сплав выщелочить горячей H_2O, осадок фильтровать и обработать 2%-ным кипящим раствором Na_2CO_3. Фильтровать, промыть 1%-ным раствором Na_2CO_3. Фильтрат подкислить HCl. Если выпадает H_2SiO_3, то выпарить раствор, остаток смочить HCl (1 : 1), растворить в горячей H_2O, фильтровать и промыть горячей H_2O. Фильтрат разбавить H_2O до 300 мл, долить HCl 0,5% от объема, нагреть до кипения, добавить 10—15 мл $BaCl_2$. Оставить на 12 ч. Фильтровать, промыть до удаления ионов Cl, прокалить при t = 850—900 °С до постоянной массы P_1

1	2	3	4
	Анализируемое вещество: каолин обогащенный		
69	HCl 10%-ный раствор $BaCl_2$ 10%-ный раствор $AgNO_3$ $SO_4 = \frac{P_1 0{,}4116 \cdot 250}{100P}$, (50) где 0,4116 — фактор пересчета $BaSO_4$ на SO_4^{--}	Навеску P = 20 г и 700 мл H_2O кипятить 10 мин, фильтровать через синюю ленту, осадок промыть горячей H_2O и удалить. Фильтрат довести H_2O до 250 мл в мерной колбе	Весовой Отобрать 100 мл раствора. Нагреть в стакане до кипения, долить 1 мл HCl и 10 мл $BaCl_2$, кипятить 3—5 мин, оставить на 12 ч. Фильтровать через синюю ленту, промыть до удаления ионов Cl (проба с $AgNO_3$). Прокалить при t = 850—900° C 40 мин до постоянной массы P_1
	Анализируемое вещество: гипс		
70	То же $SO_4 = \frac{P_1 0{,}343}{P} \cdot \frac{500}{100} \cdot 100$. (51)	Фильтрат после нахождения содержания полуторных оксидов (см. анализ № 24) довести до 500 мл H_2O в мерной колбе. Отобрать 100 мл, нейтрализовать HCl по метилоранжу	То же
	Анализируемое вещество: сухой остаток водной вытяжки глин		
71	То же См. формулу (51)	Фильтрат после выделения кремнезема (см. анализ № 4) довести до 250 мл H_2O в мерной колбе, отобрать 50 мл, нейтрализовать HCl по метилоранжу	То же
	Водорастворимые вещества		
	Анализируемое вещество: каолин обогащенный		
72	$X = \frac{P_1 250}{P 50} 100$. (52)	Навеску P ~ 20 г с 100 мл H_2O кипятить с обратным холодильником 10 мин. Раствор фильтровать через синюю ленту, осадить, промыть 5—6 раз горячей H_2O, и осадок отбросить. Фильтрат довести H_2O до 250 мл в мерной колбе	Весовой 50 мл раствора выпарить досуха до постоянной массы P_1
	Анализируемые вещества: глины, каолины		
73	$X = \frac{P_1 2000}{P 1000} 100$. (53)	Приготовление водной вытяжки см. анализ № 4	Весовой 1000 мл раствора выпарить досуха на водяной бане, остаток высушить при t = 105—110° C до постоянной массы P_1
	Сумма воды и органических веществ		
	Анализируемые вещества: глины, каолины		
74	$B + H_2O = \frac{(P_1 - P_2) 2000}{P 1000} 100$. (54)	Определяется после нахождения содержания водорастворимых солей (см. анализ № 73)	Весовой Чашку с осадком после высушивания прокалить при t = 900° C до постоянной массы P_2
	Хлорид-ион		
	Анализируемое вещество: сухой остаток водной вытяжки глин и каолинов		
75	10%-ный раствор железоаммонийных квасцов 0,1 н. раствор $AgNO_3$ NH_4CNS титрованный раствор $Cl = \frac{35{,}46 (V_1N_1 - V_2N_2)}{P} 100$, (55) где 35,46 — молекулярная масса Cl, V_1N_1 — объем и нормальность раствора $Al(NO_3)_3$; V_2N_2 — объем и нормальность раствора NH_4CNS	Установить титр NH_4CNS по фиксанальному раствору $AgNO_3$. Определяется после кремнезема (см. анализ № 4). Фильтрат довести до 250 мл водой в мерной колбе и отобрать 50 мл	Аргентометрический 50 мл раствора и 1 н. раствор $AgNO_3$ в избытке (точно отмеренное количество), не фильтруя, титровать избыток $AgNO_3$ в присутствии 3 мл железоаммонийных квасцов раствором NH_4CNS до устойчивой розовой окраски
	Оксид бора		
	Анализируемое вещество: борная кислота		
76	Нитрофена Маннит 0,1 н. раствор NaOH $B_2O_3 = \frac{VT250}{25P} 100$, (56) где T — титр 0,1 н. раствора NaOH по B_2O_3, равный 0,00348	Навеску P ~ 1 г растворить в холодной H_2O, лишенной CO_2, в мерной колбе вместимостью 250 мл	Объемный Пипеткой отобрать 25 мл раствора, долить 0,2 мл нитрофены, 3 г маннита и титровать по фенолфталеину 0,1 н. раствором NaOH. После окрашивания добавить 1 г маннита. Если окраска исчезла, титровать до неисчезающей от прибавления маннита
	Анализируемое вещество: бура		
77	То же См. формулу (56)	Навеска P ~ 3—5 г. Остальное см. в анализе № 76	То же. Добавить 2 г маннита
	Анализируемые вещества: глазури, содержащие B_2O_3 и SrO		
78	Na_2CO_3 безводный 1 н. раствор HCl 10%-ный раствор $BaCl_2$ Na_2CO_3 насыщенный раствор 0,1 н. раствор NaOH Нитрофена Маннит	Навеску P = 1 г сплавить с 6 г Na_2CO_3, тигель резко охладить в воде. Сплав выщелочить H_2O в течение 12—14 ч. Раствор поместить в колбу с обратным холодильником, добавить HCl конц. до растворения сплава и 100 мл $BaCl_2$, нейтрализовать Na_2CO_3. Добавить 3 г Na_2CO_3 и кипятить 30 мин. Охладить, H_2O довести объем	См. анализ № 76

Продолжение табл. 15

1	2	3	4
78	$B_2O_3 = \frac{V0{,}00348\cdot 250}{100P}\,100$, (57) где 0,00348 — титр NaOH по B_2O_3	до 250 мл в мерной колбе. Отстоять 1,5 ч, фильтровать в мерную колбу вместимостью 100 мл. Перенести в колбу с обратным холодильником, нейтрализовать по метилоранжу 1 н. раствором HCl и кипятить 20 мин. Охладить и нейтрализовать по метилоранжу NaOH	

Оксид цинка

Анализируемые вещества: силикаты

1	2	3	4
79	HF H_2SO_4 HCl разбавленная 10%-ный раствор NH_4OH Ацетилацетон 0,05 н. раствор трилона Б Ацетатный буферный раствор (pH 5,2-5,8) 0,1%-ный раствор ксиленолового оранжевого $ZnO = \frac{V_{тр}K0{,}002034n}{P}\,100$, (58) где K — коэффициент нормальности трилона Б по стандартному раствору $ZnSO_4$, 0,002034 — титр трилона Б по ZnO, n — аликвотность	Навеску P = 0,5 г разлагают смесью HF + H_2SO_4. Остаток растворяют в HCl, добавляют H_2O до 250 мл в мерной колбе. Аликвотную порцию 25—50 мл переносят в коническую колбу, доливают H_2O до 100 мл. Раствором NH_4OH по универсальному индикатору устанавливают pH 5	Комплексометрический Раствор, 1—3 мл ацетилацетона, 15 мл ацетатного буферного раствора и 5 капель ксиленолового оранжевого титровать трилоном Б до желтой окраски

Анализируемые вещества: силикаты

1	2	3	4
80	0,05 н. раствор трилона Б 0,1%-ный раствор ксиленолового оранжевого HF + H_2SO_4 NH_3, разбавленный 1 : 1 Ацетатный буферный раствор 10%-ный раствор гидроксиламина 0,05 н. раствор $ZnSO_4$ Раствор NaF $Al_2O_3 = \frac{V_2K_20{,}001275\cdot 100}{P}$, (59) $ZnO = \frac{V_0K_1}{P} - \frac{(V_1 - V_2)\,0{,}002031}{P}$, (60) где V_0 — объем исходного раствора; V_1, V_2 — объемы $ZnSO_4$, пошедшие на титрование	К навеске P = 0,5 г добавить HF + H_2SO_4. После этого осадок растворить в HCl, перенести в мерную колбу вместимостью 250 мл, довести H_2O до метки	Комплексометрический в присутствии алюминия Аликвотную порцию и точно измеренное количество трилона Б нагреть, долить 6—8 капель ксиленолового оранжевого и NH_3 до красного оттенка, затем 20 мл ацетатного буферного раствора, 10 мл гидроксиламина до желтого оттенка, нагреть и титровать $ZnSO_4$. Долить 40 мл NaF, кипятить и титровать $ZnSO_4$

Оксид циркония

Анализируемые вещества: фритта, глазурь, огнеупоры

1	2	3	4
81	0,05 н. раствор трилона Б Na_2CO_3 безводный + $Na_2B_4O_7$ безводный 2%-ный раствор NaCl 1 н. раствор HCl Ксиленоловый оранжевый 10%-ный раствор $N_2H_4\cdot HCl$ $ZrO_2 = \frac{VT100}{P}$, (61) где T — титр трилона Б по ZrO_2	Навеску P = 0,1 г сплавить с 3—5 г Na_2CO_3 + $Na_2B_4O_7$ при t = 900—1000° С. Сплав выщелочить при нагревании, фильтровать. Фильтр промыть 3—4 раза NaCl. Осадок смыть в стакан с 1 н. раствором HCl и им же промыть фильтр	Комплексометрический К раствору добавить 10 мл $N_2H_4\cdot HCl$, нагреть до кипения, долить 8—10 капель ксиленолового оранжевого, титровать трилоном Б до желтой окраски

В табл. 10.16—10.19 приведены основные методы определения размера частиц глинистых материалов, применяемых в производстве тонкой керамики.

Таблица 10.16

Контроль гранулометрического состава сырья и масс

Сырье	Аппаратура и реактивы	Подготовка пробы	Методика определения	Формула для определения содержания, %
Ситовый анализ мокрым способом				
Глина, песок, молотый пегматит, полевой шпат	Фарфоровые ступка и кисть, плоский сосуд, сита № 2, 4, 009, 0056, 0085, весы технические с точностью 0,01 г	Высушенную до постоянной массы пробу P = 100 г разрыхляют, заливают водой на 20 мин	Замоченную пробу растирают жесткой кистью, выливают на сито, смоченное водой. Погружая сито в воду, промывают до прозрачной подситовой воды. Остаток на сите смывают в чашку и выпаривают при t = 110° С. Остаток взвешивают (P_1)	$A = \frac{P_1}{P} 100$, где A — масса остатка на данном сите, %
Глинистая суспензия, шликер	То же	Пробу V = 100 см³ отбирают после перемешивания	То же	$A = \frac{P_1 100}{V\rho}$, где ρ — плотность суспензии
Каолин обогащенный	Сита № 0056, 009 и 02, весы технические с точностью 0,01 г, весы аналитические с точностью 0,0001 г, сушильный шкаф или установка для сушки инфракрасными лучами, эксикатор с хлористым кальцием, сосуд вместимостью 2 дм³, лабораторная мешалка, чашки фарфоровые, ступка	250—300 г пробы слегка разрыхляют в фарфоровой ступке, высушивают при t = 100—110° С в течение 5 ч и охлаждают. Из высушенной пробы отбирают навеску P = 100 г, которую переносят в сосуд и заливают водой до получения свободно текущей суспензии. Перемешивают 20 мин и отстаивают 2 ч	Суспензию взмучивают и переносят на предварительно смоченное водой самое тонкое сито. Сито помещают под струю воды, промывают суспензию до прозрачной подситовой воды. Остаток смывают с сита в чистую чашку. Остальные сита смачивают водой и собирают в определенном порядке. Остаток и воду из чашки переносят на верхнее сито набора и промывают водой. Сито переносят в чашку, заполненную на 2/3 водой, и промывают. Воду вместе с остатком переносят из чашки на следующее сито набора и повторяют операцию до тех пор, пока не промоют остаток через самое тонкое сито. Помещают сита в сушильный шкаф при t = 100—110° С на 2 ч. Сита с сухими остатками складывают на самом мелком сите, уложенном на поддон, набор закрывают крышкой и слегка ударяют в течение 1 мин. Сита разбирают, сухой остаток счищают на бумагу и взвешивают	$A = \frac{P_1}{P} 100$ [illegible]
Ситовый анализ сухим способом				
Песок, порошок, высушенный в распылительной сушилке	Набор сит, весы технические с точностью 0,02 г, сушильный шкаф	Навеску материала, высушенную в сушильном шкафу до постоянной массы P = 50—100 г при t = 105—110° С, помещают на сито с наибольшим диаметром отверстия	Материал просеивают через сита с последовательно уменьшающимися диаметрами отверстий. Остатки на ситах взвешивают	$A = \frac{P_1}{P} 100$
Мел молотый	То же, сито № 02	То же	То же	$A = \frac{P_1}{P} 100$
Мел природный обогащенный	То же, сита № 014, 0056, 0045	»	»	$A = \frac{P_1}{P} 100$
Полевой шпат, пегматит	То же, сита № 1; 25, 08, 0056 с донышком и крышкой	»	То же, сита помещают на механический встряхиватель, длительность встряхивания 15 мин	$A = \frac{P_1}{P} 100$

Контроль гранулометрического состава методом отмучивания

Сырье: глины.

Аппаратура и реактивы: прибор Сабанина, стаканы вместимостью 500—600 мл с делениями 6, 4 и 2 см, 1,5—2 и 3—5 дм³; стеклянная палочка с плоским резиновым наконечником, секундомер, уровень, пять фарфоровых чашек, плоскодонная колба с холодильником или стеклянной трубкой длиной 25—30 см

Подготовка пробы: воздушно-сухую или высушенную при температуре 105—110° С пробу P_0 = 10—15 г разминают в фарфоровой ступке.

Методика определения	Формула для определения содержания, %
1	2
Пробу просеивают через сито № 1. Остаток с сита переносят в предварительно высушенную и взвешенную чашку и высушивают при t = 105—110° С до постоянной массы P_1. После удаления частиц $d > 1$ мм отвешивают навеску 5 г для дальнейшего анализа. Навеску переносят в чашку, заливают дистиллированной водой, растирают пальцем с резиновым напальчником, помещают в колбу и добавляют 0,5 мл раствора крепкого аммиака. Колбу закрывают и кипятят в течение 1 ч. Прокипяченную и охлажденную суспензию переносят из колбы на сито № 021, помещают в чашку диаметром 15 см и заливают дистиллированной водой, чтобы уровень воды был несколько выше дна сита. Сито осторожно поднимают и опускают в воду до тех пор, пока на нем не останутся отдельные зерна. Сито с остатком переносят в другую чашку и несколько раз повторяют промывание. Промывные воды из второй чашки переносят в первую чашку. Сито с частицами диаметром 1—0,20 мм сушат при t = 105—110° С до постоянной массы. После высушивания частицы, прошедшие через сито при легком постукивании, переносят в чашку с суспензией, а остаток на сите взвешивают в предварительно высушенной чашке P_2.	$P = \frac{P_1 100}{P_0}$, где P — содержание частиц диаметром более 1 мм, %; P_0 — масса навески, пересчитанная и высушенная при t = 105—110° С, г
Отделение частиц $d < 0{,}01$ мм производят на приборе Сабанина. Сифон прибора наполняют водой и укрепляют на муфте так, чтобы его всасывающий конец находился несколько ниже отметки 2 см в стакане. Суспензию в чашке взбалтывают и после 20—25 с отстаивания осторожно декантируют во вторую чашку, в которой она вновь отстаивается 45—50 с. После этого часть суспензии сливают по стеклянной палочке в стакан прибора до отметки 4 см, взмучивают стеклянной палочкой и через 100 с с момента прекращения движения суспензии сливают сифоном в большой стеклянный прибор. Через 100 с в столбе суспензии между делениями 2 и 4 см остаются только частицы d = 0,01 мм. После сливания повторяют взмучивание суспензии в первой чашке, декантируют ее во вторую чашку и переносят суспензию в стакан.	$P_{1-0,20} = \frac{P_2 100}{P_0}$, где $P_{1-0,20}$ — содержание частиц диаметром 1—0,20 мм, %; P_2 — масса частиц, оставшихся на сите № 021, г

1	2
Стакан доливают водой до отметки 4 см, взмучивают и через 100 с сливают до отметки 2 см. Операции повторяют до тех пор, пока осадок в чашке при растирании не перестанет давать мути, и вода над осадком через 50 с после взмучивания не станет совершенно прозрачной. После этого весь остаток из чашки смывают в стакан прибора, доливают до деления 4 см, взмучивают суспензию и через 100 с сливают до деления 2 см. Взмучивание и сливание из стакана продолжают до тех пор, пока через 100 с с момента взмучивания сливаемая часть жидкости не станет прозрачной. Для проверки полноты отделения частиц d = 0,01 мм сифон устанавливают на 2 мм ниже деления 6 см, содержимое стакана дополняют дистиллированной водой до деления 12 см и взмучивают. Через 300 с жидкость сливают в стакан до деления 6 см и вновь доливают до деления 12 см, дают отстояться в течение 300 с. Взмучивание и сливание повторяют до получения прозрачной жидкости в стакане между делениями 12 и 6 см. Стакан с суспензией, содержащей частицы менее 0,01 мм, оставляют на сутки для отстаивания, прозрачный раствор осторожно удаляют декантацией или сифонированием. Содержимое стакана переносят в другой стакан вместимостью 500—600 мл и доливают воды до деления 6 см, взмучивают и оставляют в покое на 2 ч, после чего суспензию сливают сифоном до деления 2 см. При этом частицы d = 0,01—0,005 мм спускаются ниже деления 2 см, а частицы $d < 0{,}005$ мм сливаются с верхним слоем воды. Взмучивание, отстаивание и сливание продолжают до тех пор, пока слой жидкости на уровне 6—2 см после взмучивания не станет прозрачным. Когда отделение частиц полностью окончено и в стакане остаются только частицы от 0,01 до 0,005 мм, избыточную воду из стакана сливают сифоном, частицы смывают во взвешенную чашку, высушивают при t = 105—110° С и взвешивают P_3. После отделения частиц $d < 0{,}01$ мм в стакане остаются частицы d от 0,2 до 0,01 мм, которые разделяются на фракции 0,20—0,05 и 0,05—0,01 мм. Сифон в стакане устанавливают ниже деления 6 см, доливают дистиллированной водой до деления 14 см и взмучивают стеклянной палочкой. Через 30 с после взмучивания суспензию сливают до деления 6 см во второй стакан вместимостью 1,5—2 дм³. При этом частицы $d > 0{,}05$ мм успевают спуститься за деление 6 см, а в верхнем сливаемом слое остаются частицы $d < 0{,}05$ мм. Взмучивание и сливание продолжают до тех пор, пока верхний слой жидкости толщиной 6 см через 20 с после взмучивания не станет прозрачным. Когда отделение частиц достигнуто,	$P_{0,01-0,005} = \frac{P_3 100}{P}$, где $P_{0,01-0,005}$ — содержание частиц диаметром 0,01—0,005 мм, %; P_3 — масса остатка частиц d = 0,01—0,005 мм $P_{0,005} = 1 - (P_1 + P_{1-0,20} + P_{0,01-0,005})$

1	2
избыточную воду после отстаивания из обоих стаканов сливают сифоном, а осевшие в них частицы смывают во взвешенные чашки. Воду из чашек выпаривают на водяной бане, остатки просушивают до постоянной массы при $t = 105—110°$ С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. В чашке с остатками из первого стакана остались частицы $d = 0,20—0,05$ мм, из второго стакана — частицы $d = 0,05—0,01$ мм	

Таблица 10.18

Контроль гранулометрического состава методом седиментации с применением подвижной пипетки

Сырье каолин обогащенный, глинистое сырье.

Аппаратура и реактивы весы аналитические с точностью 0,0001 г, колба вместимостью 300 см³ с обратным холодильником, фарфоровая чашка $d = 16$ см (эксикатор $d = 25$ см с хлористым кальцием), часы, бюксы, сушильный шкаф, секундомер, термометр с ценой деления 0,5° С, прибор с подъемной пипеткой, пирофосфат натрия

Подготовка пробы: воздушно-сухую или высушенную при температуре 105—110° С пробу $P = 10—15$ г разминают в фарфоровой ступке.

Методика определения	Формула для определения содержания, %
1	2
Цилиндр прибора заполняют дистиллированной водой до верхней отметки (200 мм) и несколько раз отсасывают по 10 см³, пока зеркало воды опустится на 2—3 см. Это снижение, измеренное с точностью до 1 мм, делят на число отобранных проб и получают понижение высоты зеркала воды при отборе одной пробы. Температура суспензии должна поддерживаться постоянной (желательно 20° С), температура воздуха помещения не должна колебаться более чем на 2° С. Из высушенной до постоянной массы пробы берут навеску P из расчета 1 + 0,005 г на 100 мл седиментационного цилиндра. Навеску переносят в колбу и заливают 0,1%-ным раствором пирофосфата натрия из расчета 4 мл на 1 г навески. В колбу добавляют 100—120 г дистиллированной воды и кипятят с обратным холодильником 1 ч. Суспензию охлаждают до комнатной температуры, добавляют 100 мл дистиллированной воды и переносят в седиментационный цилиндр. В цилиндр доливают дистиллированную воду до отметки и оставляют для выравнивания температуры на 2 ч. После этого суспензию перемешивают	Формула Стокса $\tau = \frac{9h}{2g}\left(\frac{2}{d}\right)^2 \times \frac{\eta}{\rho_т\rho_ж}$, где τ время падения частиц с эквивалентным d на глубину h, с; g — ускорение свободного падения тел; η — динамическая вязкость воды, Па·с; $\rho_т$ — плотность твердого вещества, кг/м³ (для каолина и глины 26 050);

1	2
мешалкой 1 мин. Мешалку медленно опускают на дно цилиндра и также медленно поднимают. Цилиндр быстро устанавливают в заранее фиксированное положение, опускают пипетку в нижнее положение ($h = 200$ мм) для отбора первой пробы и включают секундомер. Период отбора первой и последующих проб определяют по формуле Стокса с учетом уменьшения высоты суспензии после отбора. Продолжительность отбора 10 см³ около 20 с при постоянной скорости. Взятые пробы суспензии сливают в предварительно высушенный и взвешенный с точностью до 0,0001 г бюкс. Воду из бюкса выпаривают на песчаной бане, остаток высушивают в сушильном шкафу при $t = 105—110°$ С. Бюкс с высушенным остатком охлаждают в эксикаторе, взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. Навеску массой 10 г переносят в колбу, добавляют 10—12 мл 10%-ного раствора пирофосфата натрия, доливают дистиллированной воды до 120—150 мл, закрывают пробкой с обратным холодильником или стеклянной трубкой и кипятят 1 ч. Если предварительная проба глины с HCl указывает на высокое содержание $CaCO_3$, количество пирофосфата увеличить вдвое. При наличии в глине $CaSO_4$ навеску обрабатывают 0,5—4 мл 0,2 н. или 0,05 н. раствора HCl на 10 г навески. Обработанную HCl глину промывают дистиллированной водой до исчезновения ионов Cl^-, затем переносят в колбу, доливают воду и кипятят 1 ч. Прокипяченную и охлажденную суспензию промывают через сито с отверстиями $d = 0,063$ мм в большую чашку. В чашку доливают воду так, чтобы она покрыла дно сита. Для облегчения прохождения суспензии через сито его несколько раз поднимают и опускают. Суспензию из чашки переносят в седиментационный цилиндр и доливают воду до 1 л. Остаток на сите с отверстиями $d = 0,063$ мм переносят на сито с отверстиями $d = 0,20$ мм и отделяют частицы $d = 0,20$ мм. Фракцию, прошедшую через сито № 0,20, вычисляют по разности в общем ходе анализа. Установленные по уровню цилиндры с суспензией взбалтывают 1 мин, после чего замеряют температуру суспензии. После прекращения движения суспензии в цилиндре пипеткой отбирают пробы через определенный период для фракций диаметрами менее 0,05, 0,01, 0,005 и 0,001 мм в зависимости от температуры и глубины погружения пипетки. Для ускорения расчетов времени отбора пробы суспензии пользуются специальными таблицами или номограммой в логарифмическом масштабе	$\rho_ж$ — плотность жидкости, кг/м³ (для воды 1000) $P = \frac{a_n V}{vB} 100$, где P — содержание частиц определенного диаметра, %; a_n масса сухой пробы n в объеме пипетки за вычетом массы диспергатора, г; V — объем суспензии в седиментационном цилиндре, мл; v — объем суспензии в пипетке, мл; B — масса исходной навески, г

Таблица 10.19

Контроль гранулометрического состава ускоренным методом с помощью торсионных весов

Сырье: глины, каолины, керамические суспензии.

Аппаратура и реактивы: весы торсионные до 1000 мг, химический стакан вместимостью 0,8—1,0 л, секундомер, чашечка из алюминиевой фольги $d = 2,5$ см и массой не более 100 мг

Подготовка пробы: пробу массой 1,2—1,3 г, принятой по сухому веществу шликера, пропущенного через сито 10 000 отв/см², растворяют в 8—10 мл воды.

Методика определения	Формула для определения содержания, %
Освобождают арретир торсионных весов и устанавливают стрелку на нуль. Закрывают арретир и устанавливают стакан строго в центре чашки весов. Погружают чашечку в воду, стараясь не захватить при этом пузырей воздуха. Освобождают арретир, определяют массу чашечки в воде и вынимают ее из стакана. В стакан заливают пробу шликера, затем доливают воду до уровня, и суспензию перемешивают мешалкой 2—3 мин. После перемешивания в стакан вновь помещают чашечку на расстоянии 12,4 см от верхнего уровня суспензии и включают секундомер. Масса частиц, осевших в определенные периоды, фиксируется непосредственно во время перемещения стрелки торсионных весов. При определении гранулометрического состава шликера время оседания частиц 0,05—0,01 мм принимают 25—15 с, частиц 0,01—0,005 мм от начала определения — 2 ч 8 мин 15 с. Массу частиц $d < 0,005$ мм определяют по разнице масс. При определении содержания частиц других размеров время осаждения находят по формуле Стокса или по специальной таблице	$q_{max} = \frac{PV}{v}$, где q_{max} — максимальная масса всех осевших частиц; P — масса начальной навески суспензии в пересчете на сухое вещество; V — объем суспензии, находящейся над чашечкой; v — объем суспензии в стакане; $q_1 = \frac{P_1 100}{q_{max}}$; $q_2 = \frac{P_2 100}{q_{max}}$; $q_3 = \frac{q_{max} - (q_1 + q_2)}{q_{max}}$, где q_1, q_2, q_3 — содержание отдельных фракций, %; P_1, P_2 — массы соответствующих фракций

Глава 11
КОНТРОЛЬ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЫРЬЯ И МАСС

Подготовка пробы

Отбор средней пробы квартованием. Сырье рассыпают тонким слоем на площади 1 м², разбивая предварительно крупные куски и комья, делят пробу двумя диагоналями на четыре равных треугольника. Отбирают сырье из двух противоположных треугольников, рассыпают его тонким слоем в виде прямоугольника и повторяют квартование до тех пор, пока отобранное из двух противоположных треугольников количество сырья не будет соответствовать требуемому для испытаний.

Испытания	Проба, г
Химические	20—25
Определение влажности	100
Определение гранулометрического состава	200
Керамические	5000

Подготовка глинистого сырья для испытаний. Шликерный способ: высушенную до воздушно-сухого состояния глину, измельченную и просеянную через сито с отверстиями диаметром 2—3 мм, замачивают в воде до образования подвижной суспензии. При замачивании глину всыпают в сосуд с водой небольшими порциями. Через 48 ч выстаивания массу перемешивают, образовавшийся шликер процеживают через сито с отверстиями диаметром 1 мм (36 отв./см²), повторно перемешивают. Готовый шликер обезвоживают в плоских гипсовых формах до нормальной влажности.

Пластический способ: высушенную и измельченную глину, количество которой должно быть таким, чтобы образовалась формовочная масса, не прилипающая к рукам, замачивают в воде. Воду к глине добавляют постепенно. Замоченную и перемешанную глину сбивают в ком и оставляют во влажной ткани на сутки.

Влажность

Различают абсолютную и относительную влажность материалов. Абсолютная влажность, %

$$W_{абс} = \frac{G_0 - G_1}{G_1} 100;$$

относительная влажность

$$W_{отн} = \frac{G_0 - G_1}{G_0} 100,$$

где G_0 и G_1 — масса влажной пробы и пробы после высушивания.

Весовой метод определения влажности см. гл. 10, с. 218.

Метод МХТИ. Влагомер МХТИ (рис. 11.1) состоит из весов ВНЦ-2 с двойной шкалой (верхняя часть — потеря массы в процентах, нижняя — в граммах). Над одной из чашек весов установлена инфракрасная лампа мощностью 500 Вт с отражателем.

Пробу устанавливают на чашку весов под лампой и уравновешивают. Лампу включают через реостат ЛАТР-1 до достижения максимальной для данного материала температуры. Испытание заканчивается, если в течение 3 мин стрелка весов не перемещается. Длительность определения 10—15 мин. Погрешность результата — не более 0,5%.

Спиртовой метод. Во взвешенную фарфоровую чашку помещают 10 г измельченного влажного материала, приливают 15 см³ этилового спирта крепостью 96°, перемешивают и зажигают. После сгорания спирта и охлаждения чашки до комнатной температуры, процедуру повторяют. Взвешивают чашку с точностью до 0,01 г и вычисляют влажность, %, по формуле

$$W_{абс} = \frac{G_1 + G_2 - G_3}{G_3} 100 + 0,3,$$

где G_1, G_2, G_3 — масса соответственно чашки, навески и чашки с навеской после сжигания спирта;
0,3 — эмпирическая поправка, %.

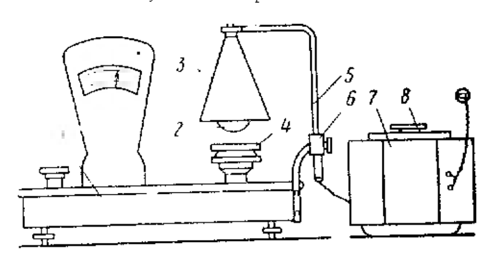


Рис. 11.1. Схема влагомера МХТИ для ускоренного определения влажности:

1 — двухсотграммовые весы ВНЦ-2 с градуированной шкалой; *2* — инфракрасная лампа; *3* — отражатель; *4* — чашка с испытуемым материалом (чашка Петри); *5* — штатив; *6* — зажим; *7* — трансформатор; *8* — ручка для регулирования напряжения

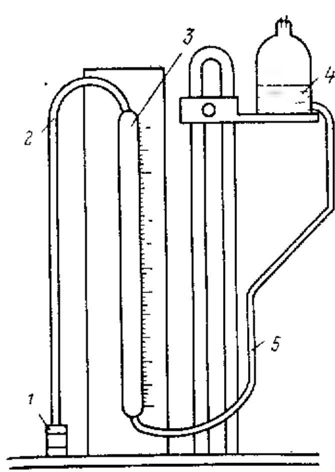


Рис. 11.2. Схема карбидного аппарата для определения влажности:

1 — сосуд с притертой пробкой; *2* — резиновая трубка; *3* — бюретка; *4* — сосуд с водой; *5* — резиновая трубка

Карбидный метод. Основан на быстро протекающей реакции между карбидом кальция и водой, содержащейся во влажном материале,

$$CaC_2 + H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2.$$

По количеству выделившегося ацетилена подсчитывают количество участвовавшей в реакции воды и влажность материала, %, по формуле

$$W_{отн} = 0,1339 \frac{V}{G},$$

где V — объем вытесненной из бюретки воды;
G — навеска влажного материала.

Длительность определения влажности на аппарате (рис. 11.2) 10—15 мин, погрешность 0,5—0,7%.

Плотность

Формула для определения плотности

$$\rho_и = \frac{G}{V_и} = \frac{G}{V_т - V_п},$$

где G — масса образца после сушки;
$V_и$ — истинный объем образца;
$V_т$ — объем тела;
$V_п$ — объем пор.

Таблица 11.1

Данные для расчета плотности материала при определении гидростатическим методом

Масса пробы в воде, г	Плотность, кг/м³ × 10⁻³	Масса пробы в воде, г	Плотность, кг/м³ × 10⁻³	Масса пробы в воде, г	Плотность, кг/м³ × 10⁻³	Масса пробы в воде, г	Плотность, кг/м³ × 10⁻³
2,778	2,246	2,864	2,336	2,950	2,435	3,036	2,542
2,780	2,247	2,866	2,338	2,952	2,437	3,038	2,544
2,782	2,249	2,868	2,340	2,954	2,439	3,040	2,547
2,784	2,251	2,870	2,343	2,956	2,441	3,042	2,550
2,786	2,253	2,872	2,345	2,958	2,444	3,044	2,552
2,788	2,255	2,874	2,347	2,960	2,446	3,046	2,554
2,790	2,257	2,876	2,349	2,962	2,449	3,048	2,557
2,792	2,259	2,878	2,351	2,964	2,451	3,050	2,560
2,794	2,261	2,880	2,354	2,966	2,454	3,052	2,563
2,796	2,263	2,882	2,356	2,968	2,456	3,054	2,565
2,798	2,265	2,884	2,358	2,970	2,459	3,056	2,568
2,800	2,267	2,886	2,360	2,972	2,461	3,058	2,570
2,802	2,270	2,888	2,362	2,974	2,464	3,060	2,573
2,804	2,272	2,890	2,365	2,976	2,466	3,062	2,576
2,806	2,274	2,892	2,367	2,978	2,469	3,064	2,578
2,808	2,276	2,894	2,369	2,980	2,471	3,066	2,581
2,810	2,279	2,896	2,371	2,982	2,473	3,068	2,583
2,812	2,281	2,898	2,373	2,984	2,475	3,070	2,586
2,814	2,283	2,900	2,375	2,986	2,478	3,072	2,589
2,816	2,285	2,902	2,378	2,988	2,481	3,074	2,592
2,818	2,287	2,904	2,381	2,990	2,483	3,076	2,594
2,820	2,289	2,906	2,383	2,992	2,485	3,078	2,597
2,822	2,291	2,908	2,386	2,994	2,488	3,080	2,600
2,824	2,293	2,910	2,388	2,996	2,490	3,082	2,603
2,826	2,295	2,912	2,390	2,998	2,493	3,084	2,605
2,828	2,297	2,914	2,393	3,000	2,495	3,086	2,608
2,830	2,300	2,916	2,395	3,002	2,498	3,088	2,610
2,832	2,302	2,918	2,393	3,004	2,500	3,090	2,613
2,834	2,304	2,920	2,400	3,006	2,503	3,092	2,616
2,836	2,306	2,922	2,402	3,008	2,505	3,094	2,618
2,838	2,308	2,924	2,404	3,010	2,508	3,096	2,621
2,840	2,310	2,926	2,407	3,012	2,510	3,098	2,624
2,842	2,312	2,928	2,409	3,014	2,513	3,100	2,628
2,844	2,314	2,930	2,412	3,016	2,515	3,102	2,630
2,846	2,316	2,932	2,415	3,018	2,518	3,104	2,632
2,848	2,318	2,934	2,417	3,020	2,521	3,106	2,635
2,850	2,321	2,936	2,419	3,022	2,524	3,108	2,638
2,852	2,323	2,938	2,421	3,024	2,526	3,110	2,641
2,854	2,325	2,940	2,423	3,026	2,529	3,112	2,644
2,856	2,327	2,942	2,425	3,028	2,531	3,114	2,646
2,858	2,329	2,944	2,428	3,030	2,534	3,116	2,649
2,860	2,332	2,946	2,430	3,032	2,537	3,118	2,652
2,862	2,334	2,948	2,433	3,034	2,539	3,120	2,655

Пробу материала предварительно измельчают и просеивают через сито (10 000 отв./см²). Допускается остаток на сите не более 0,1—0,2%.

Пикнометрический метод. Взвешивают пикнометр с жидкостью определенной плотности. Жидкость выливают, пробу помещают в пикнометр, частично заполняют его водой и кипятят 30 мин. Затем вакуумируют 30 мин. Доливают в пикнометр жидкость определенной плотности G_2 до метки.

Плотность, кг/см³, массы определяют по формуле

$$\gamma = \frac{G_1\gamma_ж}{G_1 + (G_2 - G_3)},$$

где G_1, G_2, G_3 — масса соответственно абсолютно сухой пробы, пикнометра с жидкостью и пикнометра с навеской и жидкостью;

$\gamma_ж$ — плотность жидкости.

Взвешивают на аналитических весах.

Метод гидростатического взвешивания. Для гидростатического взвешивания применяют прибор, изображенный на рис. 11.3. Высушенную до постоянной массы пробу помещают в пикнометр, который на 1/4 наполнен жидкостью (дистиллированной водой, керосином, ксилолом, толуолом), и взвешивают. Рыхлую пробу кипятят и вакуумируют.

Для гидростатического взвешивания весы приводят в положение, показанное на рис. 11.3. Определяют массу пикнометра с пробой в жидкости. Затем пикнометр освобождают от пробы, промывают, сушат, наполняют дистиллированной водой и снова гидростатически взвешивают. Плотность, кг/м³, рассчитывают по формуле

$$\rho = \frac{G_1\gamma_в}{G_1 g (G_2 - G_3)},$$

где $\gamma_в$ — плотность воды при температуре опыта, кг/м³;

g — ускорение свободного падения, равное 9,8 м/с².

Значения $\gamma_в$ при температуре от 13 до 30° С приведены в табл. 11.1.

Рис. 11.3. Схема прибора для определения плотности методом гидростатического взвешивания (весы Архимеда):

1 — пикнометр с пробой; *2* — стакан с водой; *3* — подвеска; *4* — крючок гирьки; *5* — гирька

Данные для расчета плотности материала гидростатическим методом приведены в табл. 11.1.

Удельная поверхность дисперсных материалов

В основу определения положено предположение, что количество свободной энергии при смачивании изменяется за счет уменьшения поверхностной энергии

$$S = \frac{Q_1 10^5}{g},$$

где Q_1 — удельная теплота смачивания, определенная экспериментально, Дж/кг;

g — полное количество тепла, Дж/м² (при температуре 20° С равно 116 МДж·м²).

Теплоту смачивания определяют в адиабатическом калориметре. Для этого навеску глины 1–2 г высушивают до постоянной массы и просеивают через сито. Пробу в запаянной стеклянной ампуле помещают в металлическую корзинку внутреннего стакана калориметра. Стакан заполняют водой (на 150 см³), закрывают крышкой, в которой размещены термометр Бекмана, мешалка (1 с⁻¹) и давилка. Все это устанавливают в наружный стакан калориметра. Наружный стакан закрепляют в термостате-резервуаре вместимостью 14 дм³ с водой, снабженном мешалкой. После установления постоянной температуры в калориметре в течение 10 мин записывают показания обоих термометров, а затем давилкой разбивают ампулу с пробой. Температура во внутреннем стакане возрастает. Запись ведут по показаниям внутреннего термометра Бекмана. Одновременно с помощью электронагревателей уравнивается температура воды в резервуаре и во внутреннем стакане калориметра. Это фиксируют в течение всего периода изменения температуры.

$$Q = \frac{\Delta t_{общ} K}{q};$$

$$\Delta t_{общ} = t_к - t_н \pm t_{ср\,10},$$

где Q — интегральная теплота смачивания, Дж;

K — водный эквивалент калориметра, кг;

q — навеска пробы, кг;

$t_н$, $t_к$ — начальное и конечное показания термометра;

$t_{ср\,10}$ — поправка.

$$t_{ср\,10} = t_к \frac{T}{10},$$

где T — время изменения температуры.

Набухание

Пробу глины высушивают, растирают и просеивают через сито № 0355. Навеску глины, по величине равную площади пористого фильтра (26 г), помещают в прибор слоем высотой 10 мм. Устанавливают индикатор в гнездо поршня. В ванночку наливают воду так, чтобы пористый фильтр, на который помещена проба, был погружен в воду, и записывают показания индикатора через определенные промежутки времени: 60, 120, 300, 600, 1800, 5400, 14400 с; затем через 1, 2, 3 суток до полного прекращения набухания.

Определяют влажность образца после прекращения набухания.

Максимальное набухание, м³/кг, определяют по формуле

$$H = \frac{hS100}{F},$$

где h — высота набухания, определяемая по индикатору;

S — площадь образца, м²;

F — навеска, кг.

Набухание H можно рассчитать в процентах: для этого число делений индикатора увеличивается в 10 раз.

Объем пор образца в массе, м³/кг, высчитывают при допущении, что они полностью заполнены водой

$$V = \frac{\Delta W}{100} - V_н,$$

где ΔW — разность влажностей в начале и конце опыта, %;

$V_н$ — максимальный объем набухания.

Набухание определяют также на пробах порошка, спрессованного при давлении 148·10⁵ Па.

Результаты опытов оформляют в виде таблиц или графиков h (τ).

Емкость катионного обмена

Определение суммарной емкости катионного обмена. 10 г высушенной глины заливают 20—30 $см^3$ 1 н. раствора хлористого бария. Размешав суспензию, дают ей отстояться и декантируют по стеклянной палочке в воронку с фильтром. Добавление хлористого бария и декантацию повторяют несколько раз. Отмытую от реактивов глину переносят без потерь на тот же фильтр и промывают до отрицательной реакции на Ca^{2+}, затем переносят ее в колбу с широким горлом, добавляют 500 $см^3$ 0,05 н. раствора H_2SO_4, взбалтывают и фильтруют через плотный фильтр в сухую колбу или стакан.

50 $см^3$ фильтрата титруют 0,1 н. раствором щелочи по фенолфталеину до слабо-розовой окраски.

Суммарную емкость катионного обмена, г.моль·10^3.0,1 кг, находят по формуле

$$E = \frac{(a-b)\,500\cdot 0{,}1}{10c\cdot 50} - \frac{a-b}{c}\,100,$$

где a, b — количества 0,1 н. раствора щелочи, израсходованной соответственно на контрольное титрование 50 $см^3$ 0,05 н. раствора H_2SO_4 и титрование 50 $см^3$ фильтрата, $см^3$;

c — навеска глины, г;

10 и 0,1 — коэффициенты пересчета.

Определение основного состава обменных катионов. 100 $см^3$ глинистой суспензии известной концентрации твердой фазы подвергают в химическом стакане пятикратной десорбции соответствующим десорбентом. Количество десорбента — 100 $см^3$, время десорбции — 30 мин. После каждой десорбции суспензию декантируют в воронку с фильтром.

Десорбентом для K и Na является 0,5 н. раствор углекислого аммония, для Ca и Mg — 3%-ный раствор KCl в 60%-ном спиртовом растворе.

Определение суммы K и Na. Фильтрат вторично фильтруют, переносят в фарфоровую чашку и выпаривают досуха на водяной бане. Сухой остаток обрабатывают небольшими порциями 50%-ного раствора спирта и фильтруют через плотный фильтр до отрицательной реакции на фенолфталеин. Фильтрат переносят в фарфоровую чашку и выпаривают досуха на водяной бане. Осадок растворяют в 100 мл 0,1 н. раствора HCl, нагревают до удаления CO_2 и титруют 0,1 н. раствором щелочи по индикатору фенолфталеину.

Количество, г/моль·10^3/0,1 кг, K и Na находят по формуле

$$X_1 - \frac{a-b}{10c}\,0{,}1 - \frac{(a-b)\,10}{c},$$

где a — количество 0,1 н. раствора HCl, $см^3$;

b — количество 0,1 н. раствора щелочи, израсходованной на титрование, $см^3$;

c — концентрация твердой фазы, кг, на 100 $см^3$ суспензии;

10 и 0,1 — коэффициенты пересчета.

Определение суммы Ca и Mg. Фильтрат выпаривают до 100 $см^3$, вторично фильтруют и разбавляют дистиллированной водой до 200 $см^3$. 20—50 $см^3$ раствора титруют 0,1 н. раствором трилона Б с индикатором хромом темно-синим.

Количество, г/моль·10^3/0,1 кг, Ca и Mg находят по формуле

$$X_2 = \frac{a10\cdot 200\cdot 0{,}1}{bc},$$

где a — количество 0,1 н. раствора трилона Б, $см^3$;

b — количество фильтрата, $см^3$;

c — концентрация твердой фазы, кг, на 100 $см^3$ суспензии.

Пластичность

Стандартный метод. Число пластичности глин определяют как разность между влажностями, соответствующими нижней границе текучести и пределу раскатывания глинистого теста.

Для определения нижней границы текучести берут 100 г глины из средней пробы, высушивают до воздушно-сухого состояния, разбивают в фарфоровой ступке и просеивают через сито с отверстиями диаметром 0,5 мм.

50 г просеянной глины помещают в фарфоровую чашку диаметром 100 мм, заливают водой, тщательно перемешивают шпателем до образования однородного теста и распределяют на дне чашки пластом толщиной 1 см. Пласт разрезают посередине специальным шпателем так, чтобы образовался просвет шириной вверху 3, а внизу 1 мм. Чашку закрепляют на верхнем деревянном диске прибора Васильева (рис. 11.4), стержень на высоте 75 мм. Затем его освобождают, и он свободно падает на опорную плиту вместе с чашкой. Эту операцию повторяют трижды. Испытание считается законченным, если пласты глины после третьего падения стержня соединяются.

После этого весовым методом определяют содержание влаги в массе, соответствующее нижней границе текучести. Если пласты не соединяются, в массу добавляют воду; если пласты соединяются раньше третьего падения стержня — сухую глину. Массу тщательно перемешивают, и определение повторяют дважды.

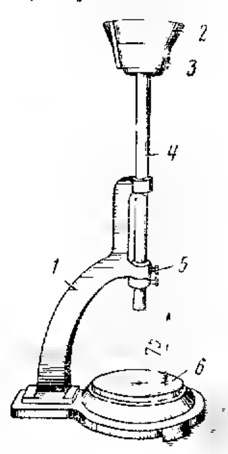


Рис. 11.4. Общий вид прибора Васильева:

1 — станина; 2 — чашка для испытуемой массы; 3 — деревянный диск; 4 — цилиндрический стержень; 5 — винт; 6 — опорная плита

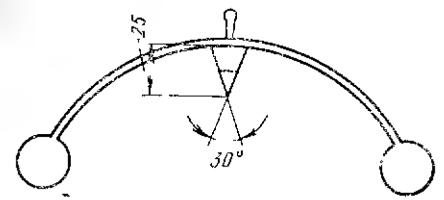


Рис. 11.5. Схема балансирного конуса

Для определения границы раскатывания массу раскатывают в жгуты диаметром 3 мм до тех пор, пока эти жгуты не начнут распадаться. Затем определяют содержание влаги, соответствующее границе раскатывания.

При определении нижней границы текучести и предела раскатывания массу взвешивают с точностью до 0,01 г.

Влажность W, %, определяют по формуле, данной на с. 243.

Число пластичности $П$ вычисляют по формуле

$$П - W_1 - W_2,$$

где W_1, W_2 — влажность пробы, соответствующая нижней границе текучести и пределу раскатывания.

Границу текучести можно определять также с помощью балансирного конуса (рис. 11.5).

Граница текучести соответствует влажности, при которой конус под действием собственной массы (76 ± 0,2 г) погружается в пробу на 10 мм. Пробу закладывают в чашку d — 8 см и h — 3 см вровень с бортами чашки. Конус смазывают вазелином, опускают острием на поверхность глины не ближе 2 см от борта чашки и наблюдают за его погружением. При погружении конуса до метки 10 мм определяют влажность пробы, соответствующую границе текучести. При необходимости корректируют влажность массы, как описано выше.

Метод Земятчинского. Пластичность характеризуется деформационной способностью глины. Определение производят на приборе (рис. 11.6), в котором деформирующая сила характеризуется приложенной нагрузкой, а деформационная способность глины — деформацией образца до начала растрескивания. Число пластичности находят по формуле

$$П = (d - h) P,$$

где d — диаметр образца, см;
h — размер образца в направлении приложения силы в момент появления трещин, см;
P — нагрузка, приложенная к образцу в момент появления трещин, Н.

Образец готовят из пластичного теста в виде шара диаметром 46 см (по шаблону) и помещают между площадками прибора. Положение стержня прибора фиксируют по шкале. Стержень освобождают и постепенно нагружают образец, насыпая дробь в сосуд. При появлении трещин на образце стержень фиксируют и отмечают показания по шкале. Определяют массу использованной дроби. Число пластичности вычисляют как среднеарифметическое из 10 показаний.

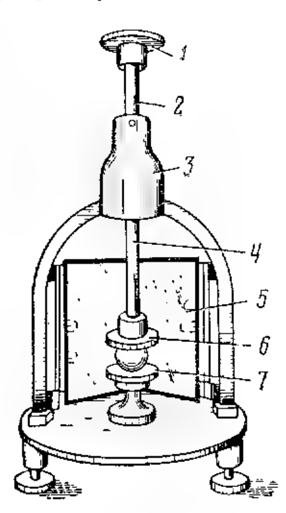


Рис. 11.6. Общий вид прибора Земятчинского:

1 — верхняя съемная площадка; *2* — шкала на стержне; *3* — обойма станины, *4* — цилиндрический стержень, *5* — зеркала, *6* — съемная площадка; *7* — площадка прибора

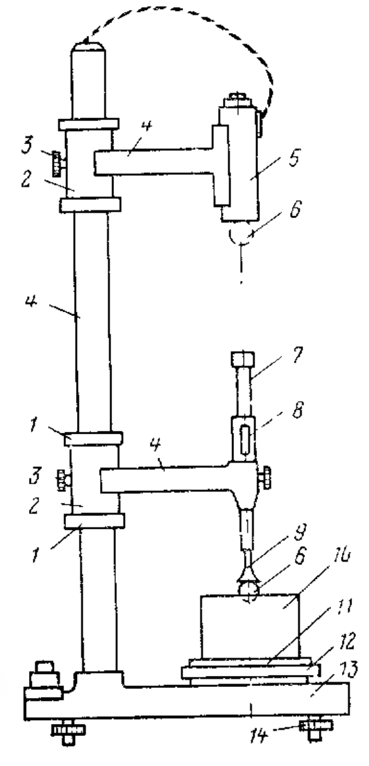


Рис. 11.7. Схема прибора ГИКИ.

1 — прижимные кольца, *2* — муфты; *3* — фиксирующие винты; *4* — стержни; *5* — электромагнит, *6* — стальной шарик, *7* — стержень с миллиметровыми делениями; *8* — нониус; *9* — металлический конусообразный наконечник, *10* — обойма, *11* — стеклянная пластинка; *12* — вращающаяся площадка; *13* — горизонтальная подставка, *14* — ввинчивающиеся ножки

Метод ГИКИ. Число пластичности рассчитывают по сопротивлению, оказываемому глиной, погружению свободно падающего с высоты груза. Испытания проводят дважды при различной влажности массы на приборе ГИКИ (рис. 11.7).

Пластичную глиняную массу помещают в обойму и выравнивают поверхность. Обойму устанавливают на вращающуюся площадку прибора, после чего отключают электромагнит, удерживающий шарик (d = 31,75 мм, P = 129,0 Н). Шарик падает с высоты 600 мм и оставляет на поверхности массы отпечаток, глубина которого измеряется с точностью до 0,1 мм. На одной пробе массы делают три замера, поворачивая столик прибора на 120°, и вычисляют среднеарифметическую.

Число пластичности (формуемость) определяют по формуле

$$П = [W + \operatorname{ctg}\alpha\,(17 - H)]\operatorname{ctg}\alpha; \quad \operatorname{ctg}\alpha = \frac{W_1 - W_2}{H_1 - H_2},$$

где W — абсолютная влажность глины;
α — угол поворота шарика;
H — глубина погружения шарика в массу, мкм.

Литейные свойства каолинов и шликеров

По порогу структурообразования (ПС). Порог структурообразования (ПС) характеризуется плотностью суспензии, определенной пикнометром, при которой упругость каолиновой суспензии (разность между плотностью суспензии, определяемой ареометром, и плотностью такой же суспензии, определяемой пикнометром) уменьшается до нуля.

В сосуд вместимостью 1 л наливают около 500 см³ дистиллированной воды, нагретой до температуры 80—100° С, при перемешивании добавляют каолин, чтобы получился густой шликер, и оставляют на 1 ч.

Шликер пропускают через сито № 02 и определяют его арео- и пикнометрическую плотности. Для этого мерную колбочку вместимостью 100 мл, предварительно высушенную, наполняют суспензией до метки. Суспензию, попавшую на стенки колбочки выше метки, удаляют кусочком бумаги. При наполнении колбочки суспензией необходимо следить, чтобы в нее не попали пузырьки воздуха. Колбочку с суспензией взвешивают с точностью до 0,1 г. Отношение массы суспензии к массе такого же объема воды (100 г) дает плотность суспензии.

Часть суспензии перемешивают и наливают в цилиндр диаметром 40—50 мм вместимостью 500 мл, в котором трижды смешивают, поднимая и опуская мешалку, состоящую из диска с отверстиями на вертикальном стержне. Затем в цилиндр осторожно опускают ареометр и записывают его показания. Определение повторяют при перемешивании шликера до тех пор, пока показание ареометра не достигнет максимального, которое и принимают за близкое к истинному.

В зависимости от густоты шликеров применяют набор ареометров, пригодных для определения плотности от (1,30—2,00) 10^3 кг/м³. Диаметр нижней неградуированной части ареометра должен быть 14,5—20,5 мкм. Затем шликер разбавляют дистиллированной водой до концентрации, при которой упругость составила бы (0,16—0,12) 10^3 кг/м³, и упругость доводят до [(0,12—0,08) — (0,08 — 0,04)] 10^3 кг/м³. После каждого разбавления шликера водой его следует тщательно перемешать в течение 5 мин и определить ареометрическую плотность.

Пикнометрическую плотность, соответствующую ПС, находят графическим или расчетным способом.

Графический способ. На оси абсцисс откладывают два значения пикнометрической плотности шликера, а на оси ординат — два соответствующих значения упругости. Через две точки проводят прямую до пересечения с осью абсцисс. Точка пересечения и дает плотность, при которой исчезает структурообразование в шликере.

Расчетный способ. При плотности шликера 1,246 г/см³ упругость составляет 0,114 г/см³, а при плотности шликера 1,195 г/м³ — 0,043 г/см³. Следовательно, уменьшение упругости на (0,114 – 0,043) = 0,071 г/см³ соответствует изменению плотности шликера на 1,246 – 1,195 = 0,051 г/см³, а при уменьшении

упругости на 0,043 г/см³ плотность шликера уменьшится на X, которое вычисляют по формуле

$$X = \frac{0{,}043 \cdot 0{,}051}{0{,}071} = 0{,}030 \text{ г/см}^3.$$

Таблица 11.2

Определение качества каолина

Время вытекания	Время, с, и характер истечения 200 см³ каолина		
	хорошего	плохого, но пригодного	непригодного
30 с	4—6	До 30	Капает
30 мин	7—8	Капает	Загустевает
3 ч	10—12	Загустевает	То же

Таким образом, плотность шликера, при которой упругость снизится до нуля (ПС), будет 1,195 – 0,03 = 1,165 г/см³.

Хорошими литейными свойствами обладают шликеры с ПС 1,28 – 1,36 г/см³.

По вязкости суспензии. Приготавливают 2 л каолиновой суспензии 50%-ной концентрации. Определяют вязкость суспензии вискозиметром ВПШ. Хорошими литейными свойствами обладают каолиновые суспензии 50%-ной концентрации вязкостью 4 10 Па·с.

По текучести суспензии. Приготавливают каолиновую суспензию 50%-ной концентрации. Определяют текучесть после перемешивания суспензии вискозиметром Энглера с отверстием 6 мм через 30 с, 30 мин и 3 ч. Качество каолина определяют по табл. 11.2.

Деформации сдвига во времени при постоянной нагрузке

Для этой цели применяют прибор с плоскопараллельными пластинками – прибор Толстого (рис. 11.8).

Прибор с плоскопараллельными пластинками по отсчету деформаций может быть индикаторным и оптическим. Рабочей частью прибора в обоих случаях являются пластинки размерами 20×50 мм и толщиной 0,6 мм. Внутренняя поверхность пластинок рифленая, скос рифления направлен в сторону, противоположную направлению усилий, деформирующих массу.

Цена деления индикаторов, применяемых для измерения деформации образцов керамических масс, 10 и 2 мкм. Точность измерения деформации индикаторами 1 мкм.

Для оптического отсчета применяется микроскоп МИР-1 с ценой деления 35—58 мкм. Точность измерений составляет примерно 20 мкм. Отсчеты проводят через 1; 5; 10; 20; 30 и 45 с; затем — 1; 2; 3; 5; 7,5; 10; 12,5 и 15 мин.

В процессе опыта фиксируются нагрузка P, г; τ — время, с; ε — деформация по шкале индикатора, мкм. Через 15 мин образец разгружают (аналогично нагружению) и фиксируют деформацию образца по индикатору в те же промежутки времени, что и при нагрузке в течение 3 мин. Образец нагружают последовательно возрастающими грузами до его разрушения.

Данные, вычисленные для каждой нагрузки, заносят в табл. 11.3.

На основании данных табл. 11.3 строят вспомогательные графики ε_0/P, ε_2/P, $\frac{d\varepsilon_1}{d\tau}/P$. На графиках ε_0/P, ε_2/P соединяем прямой точки, нанесенные по данным табл. 11.3, с началом координат, на графике $\frac{d\varepsilon_1}{d\tau}/P$ точки соединяем прямой, отсекающей на оси абсцисс отрезок, соответствующий условному статическому пределу текучести P_{k1}.

Для дальнейших расчетов выбирают любую точку на прямых всех трех графиков и рассчитывают основные структурно-механические характеристики по следующим формулам:

модуль упругой деформации, Па

$$E_1 = P/\varepsilon_0;$$

модуль эластической деформации, Па

$$E_2 = P/\varepsilon_2;$$

вязкость, П

$$\eta = \frac{P - P_{k1}}{d\varepsilon_1 \cdot d\tau};$$

эластичность

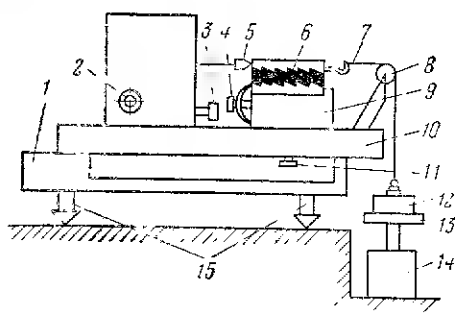
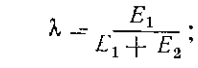


Рис. 11.8. Схема прибора с плоскопараллельными пластинками (прибор Толстого):

1 — винт крепления; *2* — крючок для крепления нитки; *3* — верхняя пластинка; *4* — груз; *5* — загрузочное устройство с электродвигателем; *6* — грузовая площадка; *7* — установочные винты; *8* — монтажная плита; *9* — гнездо для крепления нижней пластинки обоймы; *10* — плита; *11* — регулировочный винт; *12* — грубая настройка самописца; *13* — блок; *14* — тонкая настройка самописца; *15* — индукционный датчик



$$\lambda = \frac{E_1}{E_1 + E_2};$$

пластичность, с⁻¹

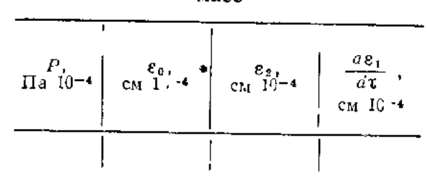
$$\Pi = \frac{P_{k1}}{\eta};$$

период истинной релаксации, с

$$Q_1 = \frac{\eta_1}{E_1 + E_2};$$

Таблица 11.3

Деформация образцов керамических масс



P, Па 10⁻⁴	ε_0, см 10⁻⁴	ε_2, см 10⁻⁴	$\frac{d\varepsilon_1}{d\tau}$, см 10⁻⁴

условный модуль деформации

$$E_в = \frac{20 \cdot 10^5}{\varepsilon_0' + \varepsilon_2' + \varepsilon_1' \tau};$$

деформации, см·10⁻⁴ или % от суммы деформаций

$$\varepsilon_0' = \frac{20 \cdot 10^5}{E_1};$$

$$\varepsilon_2' = \frac{20 \cdot 10^{-5}}{E_2};$$

$$\varepsilon_1' = \frac{(20 - P_{k1})\, 10^5}{h_1}.$$

Величины гдеформации, выраженные в процентах от их общей суммы, наносят на диа рамму (рис. 4.3) и определяют структурно-механический тип исследуемой массы.

Метод автоматической записи реологической кривой ε/P основан на принципе сдвига двух плоскопараллельных пластинок с рифлеными поверхностями. Прибор состоит из следующих основных элементов: обоймы, представляющей собой две плексигласовые пластинки (рабочая площадь 3×5 см²), повернутые друг к другу рифлеными поверхностями; гнезда для крепления нижней пластинки; регулятора положения нитки, к которой подвешивают груз; системы регистрации смещения верхней пластинки; монтажной плиты. В комплект прибора входят преобразователь импульса датчика, записывающее и нагрузочное устройства.

Пластическая прочность структуры глинистых паст и суспензий

Конический пластомер для паст. Пластическую прочность паст определяют на приборе рычажного типа (коническом пластомере), снабженном индикатором для отсчета глубины погружения конуса (рис. 11.9). Нагрузка на конус F создается уравновешенным рычагом второго рода с переменной длиной плеча и набором гирь. Минимальная нагрузка на конус (масса конуса и стержня) составляет примерно 220—260 г; максимальная — 120 кг.

Используют конуса, угол при вершине которых в осевом сечении равен 30 или 45°, высота — 2,5 см. Индикатор для отсчета глубины погружения конуса имеет цену деления 0,01 мм и обеспечивает точность отсчета до 0,005 мм. Точность расчета пластической прочности равна 0,5—0,05%.

Рис. 11.9. Схема конического пластомера для определения пластической прочности:

1 — рычаг; *2* — нагрузка; *3* — стержень; *4* — индикатор; *5* — конус; *6* — чашка

Для контроля технологического процесса приготовления пластической массы может быть применен упрощенный конический пластомер с конусом, угол при вершине которого 45° (рис. 11.10). Минимальная нагрузка в этом случае составляет 264 гс, максимальная — 12,5 кгс. Погружение конуса рассчитывают с точностью до 0,5 мм, пластическую прочность пасты – 2 - 8%, что удовлетворяет требованиям производственного контроля. Испытуемую пасту закладывают в чашку прибора, фиксируют начальное положение конуса. Затем стержень, на котором укреплен конус, освобождают, и под действием собственной массы он погружается в пасту. Погружение конуса постепенно, по мере увеличения поверхности соприкосновения с пастой, замедляется и, наконец, прекращается.

После останова конуса фиксируют показание индикатора h. Затем нагружают конус большей нагрузкой и снова фиксируют глубину погружения. Нагружение повторяют до полного погружения конуса в пасту. Показания записывают в табл. 11.4.

По данным опыта строят вспомогательный график, с помощью которого рассчитывают пластическую прочность пасты по формуле

$$P_т = K_\alpha \frac{F}{(\Delta h)^2}.$$

Таблица 11.4

F, гс	h, см	Δh, см	$(\Delta h)^2$, см²

Таблица 11.5

Коэффициенты K_α по акад. П. А. Ребиндеру

Угол, град	30	40	80
K_α	1,109	0,658	0,413

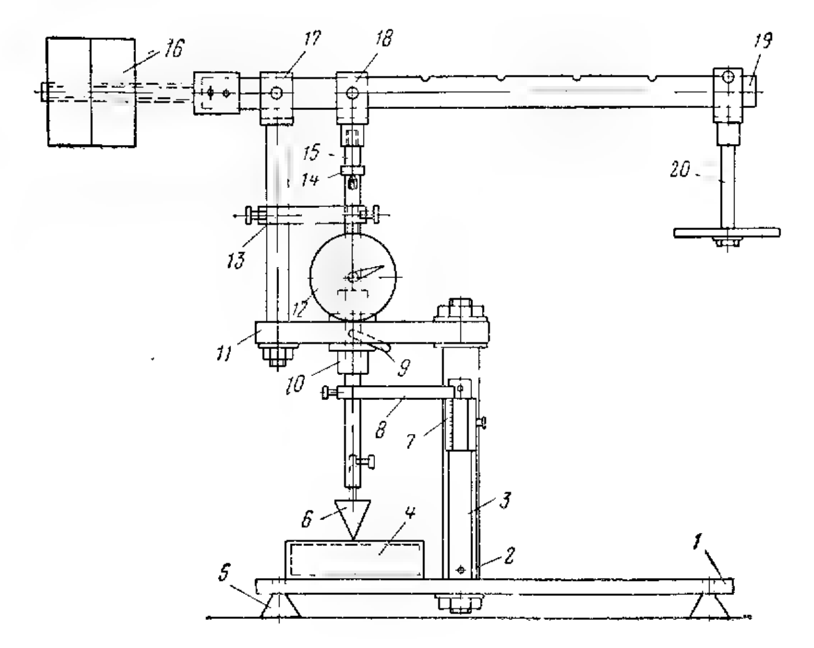


Рис. 11.10. Схема конического пластомера упрощенного типа:

1 — нижняя площадка, *2* — нижняя стойка, *3* — измерительная линейка; *4* — сосуд для пасты; *5* — ножки, *6* — конус; *7* — нониус; *8* — накладки, *9* — винт стержня; *10* — втулка, *11* — верхняя площадка; *12* — индикатор; *13* — держатель индикатора; *14* — накладка; *15* — стержень, *16* — противовес, *17* — стойка, *18* — серьга; *19* — рычаг; *20* — подвеска для груза

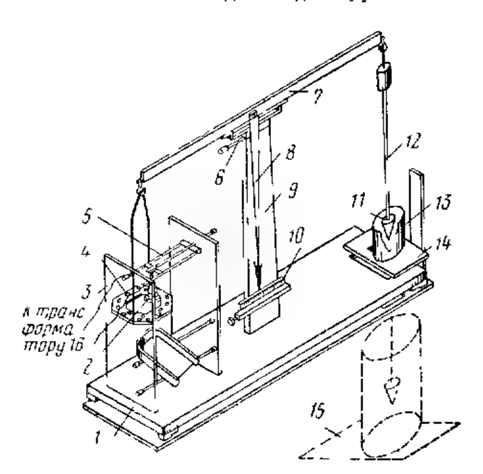


Рис. 11.11. Схема конического пластомера для определения пластической прочности малоконцентрированных суспензий (КМС):

1 — плита основания, *2* — электромагнит для снятия грузов; *3* — стойки для крепления механизма перемещения электромагнита; *4* — платформа для грузов; *5* — механизм перемещения электромагнита, *6* — подъемное устройство; *7* — коромысло; *8* — стрелка; *9* — стойка; *10* — мерная линейка с нониусом; *11* — конус; *12* — стержень; *13* — сосуд для суспензии, *14* — платформа для сосуда с суспензией; *15* — платформа для ванны

Зависимость $F/(\Delta h)^2$ выражается прямой, проходящей через начало координат.

Для расчета пластической прочности паст P_m применяют коэффициент K_α, который зависит от угла конуса. Значения K_α для конусов с различными углами приведены в табл. 11.5.

Конический пластомер для малоконцентрированных суспензий и шликеров (КМС). Конструкция прибора (рис. 11.11) предусматривает возможность определения пластической прочности практически неразрушенной структуры малоконцентрированных подвижных суспензий, керамических шликеров и их тиксотропных свойств.

Нагрузка на конус составляет не более 10 гс. Для повышения точности измерения и избежания толчков, возникающих при изменении нагрузки, используется электромагнитный метод последовательной разгрузки предварительно уравновешенных плечей прибора.

Прибор позволяет исследовать суспензии глин и каолинов и керамические шликеры.

Методику определения P_m см. на с. 254.

$$P_m = K\frac{F}{(\Delta h)^2} - a,$$

где a — конструктивная постоянная прибора.

Вязкость

В зависимости от вязкости исследуемых систем применяют различные методы ее измерения.

Рабочий орган прибора для определения вязкости	Исследуемый диапазон вязкости, Па·с
Вискозиметр истечения . . .	10^{-3}—10^{2}
Капилляр постоянного диаметра	10^{-1}—10^{5}
Падающий груз	10^{-1}—10^{4}
Пластомер с плоскопараллельными пластинками	10^{3}—10^{8}
Вращающиеся цилиндры . . .	10^{2}—10^{11}

Метод истечения жидкости через капилляр основан на определении времени вытекания определенного объема исследуемой системы через капилляр, радиус и длина которого известны. Вязкость в данном случае вычисляют по уравнению

$$\eta = \frac{\pi r^4}{8l}\cdot\frac{P\tau}{V}, \text{ или } \eta = CP\tau,$$

где r, l — характеристики капилляра;
P — давление истечения;
V — объем жидкости, вытекшей за время τ;
C — калибровочная постоянная прибора.

Вискозиметры истечения являются наиболее простыми приборами.

Метод падающего груза. Предусматривает определение скорости свободного падения груза известного объема и массы в суспензию. Для измерения вязкости пользуются законом Стокса.

Коэффициент вязкости η исчисляют по уравнению

$$\eta = \left(114{,}1\frac{P}{D} - 54{,}5D^2\gamma\right)\frac{\tau}{H},$$

где P — масса груза, г;
D — диаметр груза (шарика), см;
γ — плотность суспензии (шликера), г/см³;
τ — время падения шарика, с;
H — расстояние, проходимое шариком, см.

Чтобы при падении шарика не возникло турбулентного движения жидкости, искажающего результаты измерений, скорость падения должна быть не очень большой, а диаметр сосуда — значительно превышать диаметр шарика.

Метод вращающихся цилиндров. Предусматривает определение вязкости в широком диапазоне. Прибор состоит из двух коаксиальных цилиндров, один из которых (обычно внешний) вращается. После установления стационарного течения суспензии между цилиндрами определяют вязкость по частоте вращения цилиндра

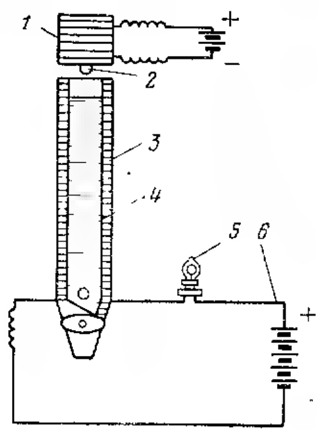


Рис. 11.12. Схема шарикового вискозиметра Гепплера:

1 — электромагнит; 2 — стальной шарик; 3 — вертикальная стальная трубка; 4 — платиновые контакты; 5 — электрическая лампа; 6 — сигнализирующая электрическая цепь

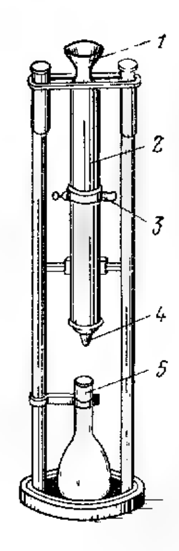


Рис. 11.13. Схема вискозиметра Коля

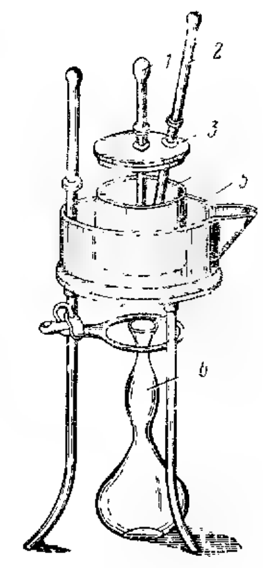


Рис. 11.14. Общий вид вискозиметра Энглера:

1 — запорный стержень. 2 — термометр; 3 — крышка внутреннего цилиндрического сосуда; 4 — внутренний цилиндрический медный сосуд. 5 — внешний цилиндрический медный сосуд; 6 — мерная колба

$$\eta = K\frac{P}{\alpha},$$

где K — постоянная прибора;
P — усилие, приложенное к внешнему цилиндру;
α — угловая скорость цилиндра или угол закручивания нити.

Вискозиметры для измерения вязкости масс и суспензий тонкой керамики. Вискозиметр Гепплера (рис. 11.12) представляет собой цилиндр, который заполняют суспензией. В суспензию опускают стальной шарик и секундомером замеряют время его прохождения между делениями цилиндра. Цилиндр может вращаться вокруг горизонтальной оси. Перевернув цилиндр вверх дном, замеры повторяют. Длина цилиндра ~500 мм, диаметр — 14—15 мм. Цилиндр закреплен в штативе и имеет в нижней части кран для слива суспензии.

Туда же впаяны платиновые контакты, включенные в сигнализирующую цепь. Диаметр стального шарика 10 мм, масса 7–8 г.

Вискозиметр Коля (рис. 11.13) состоит из цилиндра 2, в который через воронку 1 наливают суспензию. Цилиндр оканчивается мундштуком 4, под отверстие которого ставят мерную колбу 5. Нажимая на рукоятку кольца 3, переводят цилиндр в крайнее нижнее положение. При этом открывают отверстие мундштука и включают секундомер. Фиксируют время заполнения суспензией мерной колбы до отметки 100 см^3.

Вискозиметр Энглера (рис. 11.14) состоит из двух цилиндрических медных сосудов, вставляемых один в другой и соединенных посередине

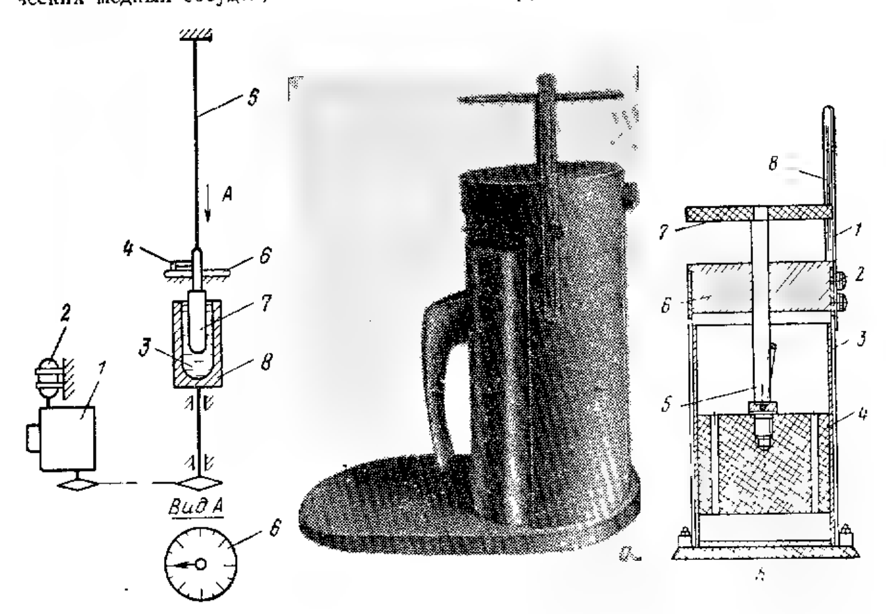


Рис. 11.15. Схема вискозиметра Вейлера-Ребиндера:

1 — редуктор; 2 — электродвигатель; 3 — испытуемый шликер; 4 — стрелка; 5 — стальная проволока; 6 — неподвижная круговая шкала; 7 — внутренний цилиндр; 8 — внешний полый цилиндр

Рис. 11.16. Общий вид (а) и схема (б) поршневого вискозиметра ВПШ:

1 — корпус прибора; 2 — фиксирующий винт; 3 — сосуд для исследуемого вещества; 4 — поршень; 5 — шток; 6 — стойка; 7 — платформа для грузов; 8 — шкала

жесткой трубкой. Суспензия вытекает через конусное отверстие диаметром 5—7 мм в центральной трубке сосуда. Объем истечения 100 см^3. Вязкость определяют три раза. Для нахождения относительной вязкости время истечения шликера относят к времени истечения воды в тех же условиях. Для определения загустеваемости время истечения шликеров относят к времени истечения его через 30 мин выстаивания при сохранении постоянной температуры опыта.

Прибор Вейлера-Ребиндера (рис. 11.15) служит для определения эффективной вязкости дисперсных упругих систем. Прямоугольная рифленая пластинка прибора подвешена на жесткой нитке к пружинному динамометру. До начала испытания пластинка полностью погружена в кювету, которая закреплена на подъемном столике. При опускании столика с кюветой с постоянной скоростью пружина растягивается, в системе возникает напряжение сдвига, пропорциональное растяжению пружины, которое может быть измерено микроскопом, снабженным окулярным микрометром, или по микрошкале.

Поршневой вискозиметр ВПШ (УНИИСП) (рис. 11.16) сохраняет постоянное давление и объем жидкости в течение всего времени истечения, что повышает точность определения. Отверстия для истечения жидкости выполнены непосредственно в поршне, что упрощает конструкцию прибора, а перетекание жидкости идет без перехода в среду меньшей плотности (воздух), что обеспечивает заданный характер течения.

На площадку устанавливают сосуд для шликера, в котором помещается поршень со сквозными отверстиями. Число отверстий можно изменять в зависимости от вязкости измеряемой системы (4; 8; 16). Платформа для грузов укреплена на стержне, край платформы, перемещаясь по шкале, фиксирует глубину опускания поршня в цилиндр со шликером.

Вязкость находят по времени опускания поршня на определенную глубину. При постоянной нагрузке P вязкость определяют по формуле

$$\eta = K_{пр} \frac{P}{Q},$$

где $K_{пр}$ — конструктивная постоянная;

Q — расход массы во времени, см^3 с.

Вискозиметр Воларовича служит для определения наименьшей пластической (бингамовской) вязкости, условного динамического предела текучести и эффективной вязкости высококонцентрированных суспензий паст. Вязкость определяют по объему массы, выдавленному из насадки за определенное время под действием нагрузки.

Вискозиметр снабжен набором насадок, размеры которых указаны в табл. 11.6.

Таблица 11.6

Размеры насадок для вискозиметра Воларовича

Размеры насадки, см	Номер насадки			
	1	2	3	4
Радиус r . . .	0,250	0,325	0,525	0,525
Длина l . . .	2,5	2,5	2,5	4,85

Чтобы избежать эффекта пристенного скольжения массы, в отверстиях насадок нарезана резьба.

Для определения вязкости пасты предварительно обработанную массу помещают в цилиндр вискозиметра, а затем продавливают для заполнения насадки. Под действием приложенной к поршню прибора нагрузки масса вытекает через насадку. В процессе опыта фиксируют время вытекания массы с точностью до 0,1 с. После прекращения течения прикладывается бо́льшая, чем в начале опыта, нагрузка, и опыт повторяют до полного погружения поршня в цилиндр вискозиметра.

В каждом опыте определяют объем выдавленной массы. Вязкость рассчитывают по формуле, указанной выше.

При исследовании высоковязких масс выявляются некоторые недостатки конструкции прибора: ограниченные размеры цилиндра по сравнению с объемом выдавливаемой массы; отсутствие предварительного уплотнения массы; при больших нагрузках возникают перекосы рычага и штока, искажающие результаты измерений.

Для исследования высоковязких масс целесообразнее применять вискозиметр ВГП, конструкция которого учитывает эти недостатки.

Поршневой вискозиметр ВГП с гидравлическим нагружением (УНИИСП) (рис. 11.17, а и б) состоит из вискозиметрической насадки, гидравлического пресса и пробоотборника.

Насадка представляет собой цилиндр для исследуемой пасты из нержавеющей стали ($d_{вн}$ = 40 мм), в нижнюю часть которого ввинчивают трубку длиной 35 мм и $d_{вн}$ = 3 мм.

Цилиндр закреплен на плите, имеющей лоток с мерной линейкой для определения объема выдавленной массы и затвор. Масса в цилиндре сдавливается поршнем, без зазора входящим в цилиндр.

Вискозиметр предназначен для исследования высоковязких уплотненных паст — формовочных керамических масс. Соотношение объема пробы в цилиндре к выдавливаемому объему 70 : 1 обеспечивает стационарные условия течения. Давление создается гидравлическим способом, обеспечивающим плавность нагружения поршня. Нагружение ведут до превышающей предел текучести величины, а затем давление падает вплоть до прекращения течения, что позволяет

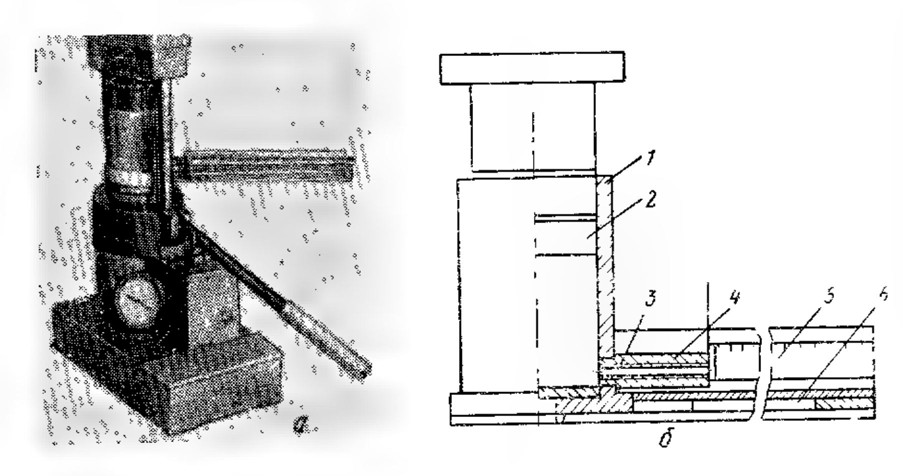


Рис. 11.17. Общий вид (*а*) и схема (*б*) вискозиметра ВГП для пластических масс:

1 — поршень; *2* — цилиндр, *3* — нож-запор; *4* — насадка; *5* — шкала; *6* — приемный лоток

наблюдать его при малых давлениях и унифицирует степень уплотнения массы перед началом течения.

Вязкость определяют по объему выдавленной массы за время 10, 30, 60 и 240 с после начала опыта и вычисляют секундный расход массы. В это же время по манометру фиксируют давление *P*. Результаты опыта наносят на график *Q* (*P*) (рис. 11.18), по которому определяют величины $P_Г$ и $P_Д$.

Вязкость рассчитывают по формуле

$$\eta = K_н \frac{P_{пр}}{240Q},$$

где $K_н$ - коэффициент, отражающий форму трубки, равный $\frac{\pi r^4}{8l}$, где *r* и *l* — характеристики трубки, см;

$240Q$ — полный объем массы, выдавленной за 240 с.

$$P_{пр} = 0{,}5P_A(0{,}34P_E + 0{,}16P_Д),$$

где P_A — давление через 10 с после начала опыта;

P_E и $P_Д$ — определяют по рис. 11.18.

Гидравлический пресс снабжен манометром с диапазоном измерений 0—2,5 МПа.

Для проведения опыта пробу вырезают пробоотборником без нарушения структуры исследуемой массы и закладывают ее в цилиндр прибора.

Устройство для определения текучести пластичных фарфоровых масс измеряет их текучесть в процессе формования на станке, рабочие органы (форма и ролик) которого вращаются в одну сторону с разными угловыми скоростями.

При формовании масса растекается, на своем пути последовательно замыкает размещенные вдоль образующей формы, изолированные друг от друга, электрические контакты и фиксирует время достижения того или иного контакта. По времени и расстоянию между контактами определяют относительную вязкость формовочной массы в потоке.

Устройство монтируют на формовочном станке. Выводы электрических контактов формы штепсельным соединением связаны с расположенными на валу формовочного станка кольцами и установленными на общей траверсе медно-графитовыми токосъемными щетками, подключенными к соответствующим реле, второй провод к которым подведен от источника питания. Второй провод подведен также и к верхнему контакту формы нижней токосъемной пары. Реле включены в цепи питания счетчиков времени. Выключатель схемы механически сблокирован с формующим роликом.

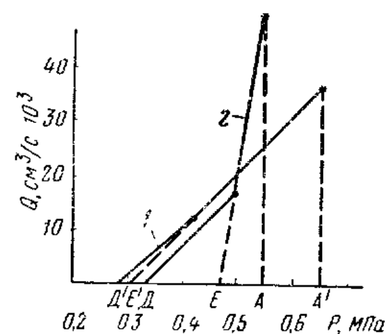


Рис. 11.18. Графики зависимости расхода керамических масс (*1* и *2*) от давления

Тиксотропные свойства шликеров и суспензий

Тиксотропные свойства определяются временем, в течение которого структура шликеров или суспензии достаточно упрочняется.

Качественный метод основан на определении времени, в течение которого глинистая суспензия, налитая в пробирку, загустевает настолько, что не выливается из нее. В основу количественных методов положено увеличение сопротивления системы сдвигу в результате тиксотропного упрочения ее структуры за определенный интервал времени. Для этой цели могут быть использованы специальные приборы, а также конический пластомер КМС и вискозиметры истечения.

Скорость водоотдачи

Скорость водоотдачи определяют путем измерения количества массы, образовавшейся на поверхности гипсовой формы (на стержне, тигле, пластинах) за определенный интервал времени. Этот метод моделирует производственный метод шликерного литья керамических изделий. Он требует применения стандартных гипсовых деталей.

Сущность метода заключается в следующем: керамический шликер заливают в стандартный гипсовый тигель, имеющий высоту 3 см, толщину стенок 3 мм, внутренний диаметр вверху 4 см, внизу 3 см. Через определенное время шликер выливают, тигель высушивают и взвешивают. По количеству шликера, осевшего на поверхности тигля, определяют водоотдачу.

Усадка

Для определения усадки на образцы размерами 50×50×8 мм штампом или штангенциркулем наносят метки по диагонали на расстоянии 50 мм. Образцы сушат сначала на воздухе, уложив их на стекло, а затем в сушильном

шкафу при скорости подъема температуры 10—20° С/ч. Максимальная температура 100—110° С.

Через 2 ч после достижения максимальной температуры образцы вынимают из сушильного шкафа, охлаждают в эксикаторе и взвешивают на технических весах с точностью до 0,1 г. Затем образцы снова помещают в сушильный шкаф и через каждый час взвешивают до достижения постоянной массы. На высушенных образцах расстояние между метками измеряют с точностью до 0,1 мм.

Линейную усадку, %, на воздухе определяют по формуле

$$\alpha_c = \frac{l_0 - l_1}{l_0} 100,$$

где l_0, l_1 — расстояние между метками на сыром и высушенном до постоянной массы образцах, мм.

Усадку вычисляют как среднеарифметическое пяти параллельных образцов.

Объемную усадку, %, на воздухе определяют по формуле

$$\beta_c = \frac{v_0 - v_1}{v_0} 100,$$

где v_0, v_1 — объемы сырого и высушенного образцов, см^3.

Для определения усадки в процессе обжига высушенные образцы после замера обжигают по заданному режиму. На обожженных образцах замеряют расстояние между метками с точностью до 0,1 мм.

Линейную усадку, %, после обжига определяют по формуле

$$\alpha_{об} = \frac{l_1 - l_2}{l_1} 100,$$

где l_2 — расстояние между метками на обожженном образце, мм.

Объемную усадку, %, после обжига определяют по формуле

$$\beta_{об} = \frac{v_1 - v_2}{v_1} 100,$$

где v_2 — объем образца после обжига, см^3.

Общее изменение линейных размеров образца после сушки и обжига определяют по формуле

$$\alpha = \frac{l_0 - l_2}{l_0} 100.$$

Общее изменение объема образца после обжига определяют по формуле

$$\beta = \frac{v_0 - v_2}{v_0}.$$

Огнеупорность

Сущность определения огнеупорности заключается в установлении температуры, при которой трехгранная усеченная пирамидка высотой 30 мм, со сторонами верхнего и нижнего оснований соответственно 2 и 8 мм, изготовленная из испытуемой глины или массы и установленная на площадку из огнеупорной массы, деформируется так, что ее вершина опускается до плоскости подставки (ГОСТ 4069—69).

Образцы формуют в специальной разъемной форме из пластичной массы при формовочной влажности. Отформованные пирамидки сушат сначала на воздухе, затем в сушильном шкафу при температуре 100—110° С. При использовании непластичного материала порошок, пропущенный через сито с отверстиями диаметром 0,2 мм, затворяют в 10%-ном водном растворе декстрина, а затем формуют пирамидки. Так же определяют огнеупорность обожженных изделий.

Высушенные пирамидки устанавливают с контрольными пироскопами (огнеупорность пироскопов подбирают выше и ниже ожидаемой огнеупорности образцов) на необожженную подставку из огнеупорной глины. Пирамидки вдавливают в подставку на 2—3 мм. Зарисовывают схему размещения образцов на подставке и устанавливают ее в печь. При огнеупорности материала 1580—2000° С можно пользоваться лабораторной печью с вращающейся подставкой для образцов, обеспечивающей равномерность их нагревания. Скорость подъема температуры в интервале 1000—1500° С — 10—15° С/мин, после 1500° С — 3—5° С/мин. Можно пользоваться также силитовыми и криптоловыми печами. Обжиг прекращают, когда вершина образца коснется подставки.

Составы масс для огнеупорных подставок приведены в табл. 11.7.

Таблица 11.7

Составы масс для изготовления огнеупорных подставок

Материал	Состав масс, %		
	I	II	III
Шамот из обожженного каолина	50	-	15
Каолин после отмучивания	40	—	-
Огнеупорная глина	10	30	35
Корунд	—	30	35
Прокаленный глинозем	—	—	50

I, II — для испытаний легкоплавких и высокоогнеупорных материалов, III - для специальных видов керамики.

Спекаемость

Спекаемость характеризуется водопоглощением образцов, обожженных при нескольких температурах.

Для изготовления образцов среднюю пробу глины высушивают до воздушно-сухого состояния, измельчают, просеивают через сито с отверстиями диаметром 0,75 мм и замачивают в воде до получения рабочего теста. Пробу проминают в лабораторной глиномялке или вручную и оставляют вылеживаться в течение суток. Затем изготовляют образцы в виде плиток или кубиков массой 50 г. Образцы высушивают до остаточной влажности 3—5%.

Образцы обжигают в окислительной среде в силитовых или других лабораторных печах. Скорость подъема температуры 1—4° С/мин. Температура контролируется платино-платинородиевой термопарой. Конечную температуру обжига устанавливают по показаниям термопары или керамических пироскопов.

Образцы легкоплавких глин обжигают при температуре 850—1150° С, тугоплавких и огнеупорных — 1000—1450° С. Для каждой из контрольных температур обжигают не менее трех образцов. При каждой контрольной температуре образцы выдерживают в течение 30 мин. Обожженные образцы взвешивают с точностью до 0,01 г. Взвешенные образцы кипятят в воде в течение 3 ч и затем охлаждают, не вынимая из воды, до комнатной температуры и взвешивают. Перед взвешиванием избыток воды с поверхности образца удаляют влажной тканью.

Образцы можно насыщать водой под вакуумом в течение 15 мин.

Водопоглощение B, %, вычисляют по формуле

$$B = \frac{G_2 - G_1}{G_1} 100,$$

где G_1, G_2 — массы высушенного и насыщенного водой образцов, г.

Температура деформации под нагрузкой

Температура деформации под нагрузкой характеризует интервал размягчения, в котором начинается сначала незначительная, а затем ярко выраженная пластическая деформация материала.

В процессе определения устанавливают зависимость между характером деформации образца, находящегося под определенной нагрузкой, и температурой его нагревания.

При испытании легкоплавких глин и масс используют раздвижную силитовую печь (рис. 11.19), при испытании высокоогнеупорных материалов и масс — криптоловую печь с рычажной системой нагрузки и устройством для непрерывного наблюдения (рис. 11.20).

Образцы для испытаний или формуют из пластичных масс, или выпиливают из готовых изделий в виде цилиндра размерами 50×30 мм, площадь основания примерно 10 см², отклонения размеров по высоте и диаметру не более ±1 мм.

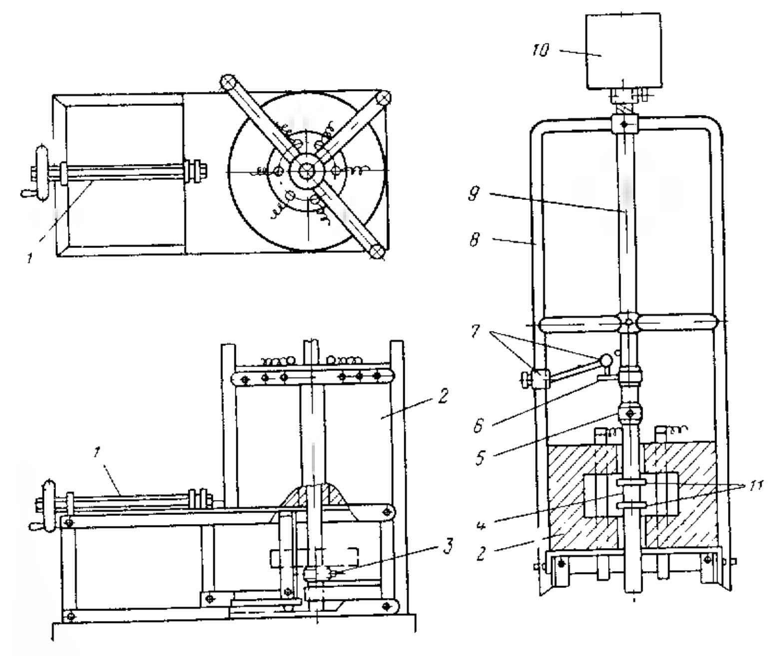


Рис. 11.19. Схема установки для определения деформации под нагрузкой легкоплавких материалов:

1 — винт, *2* — печь; *3* — нижний зажим, *4* — образец; *5* — верхний зажим; *6* — упор для индикатора, *7* — индикатор, *8* — трубчатый охлаждаемый корпус; *9* — шток, *10* — груз, *11* — опора

Температуру начала деформации под нагрузкой легкоплавких материалов определяют путем сравнения кривых температура — деформация для образца под давлением 9,8 Па и для такого же образца без нагрузки. Точка расхождения кривых соответствует деформации материала под нагрузкой. Скорость подъема температуры 3° С/мин.

Деформацию огнеупорных материалов под нагрузкой определяют при давлении 19,6 Па. До температуры 800° С скорость ее подъема составляет 10° С/мин, выше 4—5° С мин.

Окончание испытаний определяют по сжатию образца на 40% от первоначальной высоты. Для оценки результатов используют три критерия (рис. 11.21):

1) температуру начала размягчения (НР). точка, лежащая на 3 мкм ниже высшей точки кривой (конца теплового расширения);

2) температуру, соответствующую сжатию образца на 4%: точка на кривой, лежащая на 20 мкм ниже ее высшей точки;

3) температуру, соответствующую сжатию образца на 40%: точка на кривой, лежащая ниже ее высшей точки на 200 мкм.

Интервалом размягчения называют разность температуры НР и температуры, соответствующей сжатию образца на 40%.

При внезапной потере прочности материала отмечают также температуру разрушения.

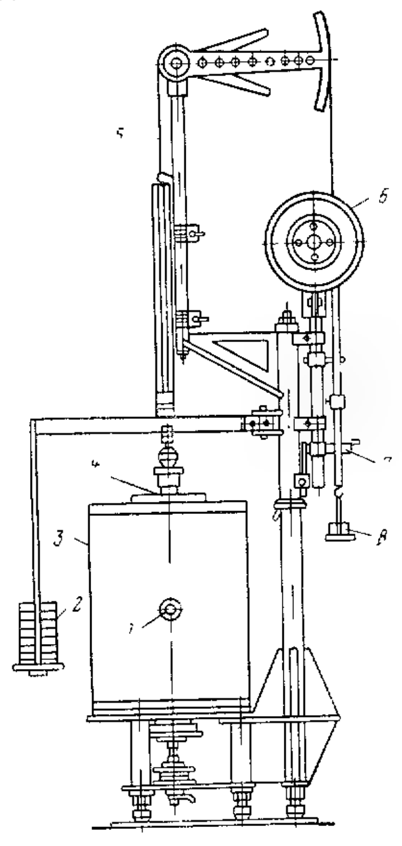


Рис. 11.20. Схема установки для определения деформации под нагрузкой тугоплавких материалов:

1 — трубка для измерения температуры, *2* — груз, *3* — электрическая криптоловая печь; *4* — верхний штемпель; *5* — стальные тросики; *6* — дисковая шкала; *7* — кронштейн для установки барабана самопишущего прибора; *8* — уравновешивающий груз

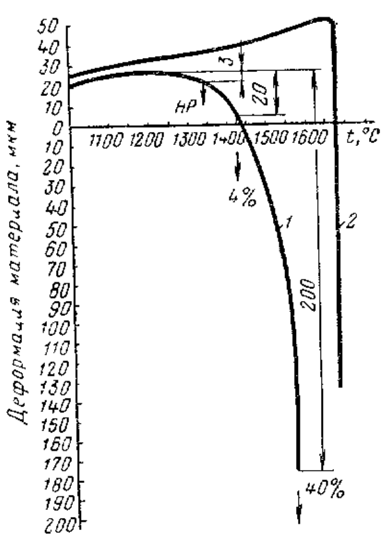


Рис. 11.21. Диаграмма температура—деформация:

1 — расчетная кривая; *2* — опытная кривая

Коэффициент термического расширения (КТР)

КТР определяют как увеличение длины (линейный) или объема (объемный) образца при нагревании на 1° С, отнесенное к первоначальной длине или объему:

линейный КТР

$$K_т = \frac{L_1 - L_0}{L_0 (t_1 - t_0)};$$

объемный КТР

$$\beta = \frac{V_1 - V_0}{V_0 (t_1 - t_0)},$$

где L_0, L_1 и V_0, V_1 — соответственно начальные и конечные линейные размеры и объемы образца;

t_1 и t_0 — конечная и начальная температуры.

Для измерения КТР используют оптический дилатометр ГИКИ (рис. 11.22) или кварцевый дилатометр Н. В. Соломина (рис. 11.23). Дилатометр ГИКИ позволяет находить КТР в интервале температур 20—1350° С, дилатометр Н. В. Соломина — в интервале температур 20—800° С.

Для испытания на дилатометре ГИКИ берут образец в виде стержня длиной 100 мм с заостренными краями, при испытании на дилатометре Н. В. Соломина — в виде цилиндра диаметром 4—5 мм и длиной 100 мм. Скорость подъема температуры 3—4° С/мин.

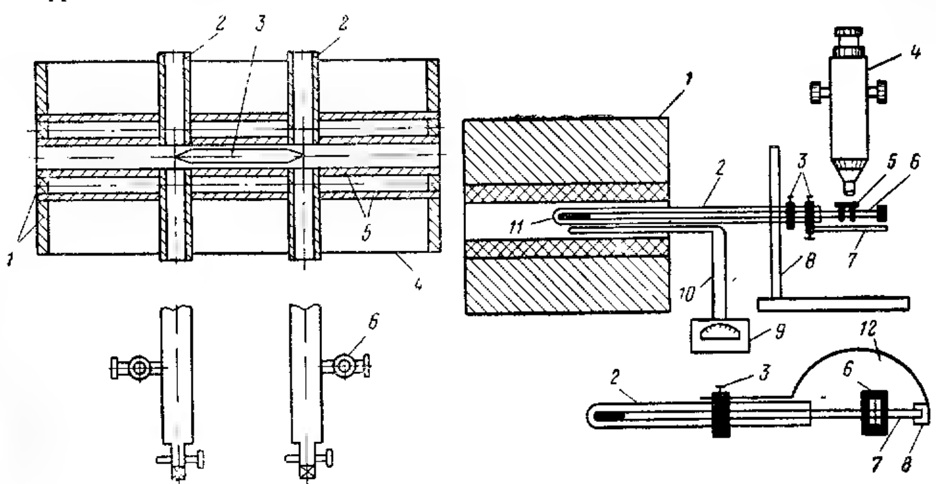


Рис. 11.22. Схема оптического дилатометра ГИКИ:

1 — трубчатая электрическая печь; *2* — смотровые трубки; *3* — испытуемый образец; *4* — металлическая обечайка; *5* — корундовые трубы, *6* — стопорные винты

Рис. 11.23. Схема кварцевого дилатометра Соломина:

1 — печь; *2* — кварцевая труба; *3* — зажимы, *4* — микроскоп; *5* — визирная рамка; *6* — кварцевый стержень; *7* — столик; *8* — защитный экран; *9* — гальванометр, *10* — термопара; *11* — испытуемый образец, *12* — ленточная пружина

Термостойкость глазури и ее согласованность с температурой черепка

Метод последовательного нагревания в воздушной среде. Глазурованные керамические изделия или лабораторные образцы нагревают в воздушной среде до температуры 100° С, выдерживают при этой температуре 15—20 мин, вынимают из нагревательного устройства и погружают в воду при температуре 18—20° С. После охлаждения образцы вынимают из воды, вытирают и осматривают. При отсутствии повреждений глазури опыт повторяют, повышая температуру на 25° С, до ее повреждения. Для более легкого выявления дефектов на глазурованную поверхность наносят несколько капель чернил или краски.

Автоклавный метод. Глазурованные керамические изделия или образцы обрабатывают в автоклаве в течение 1 ч под давлением 0,35 МПа, затем охлаждают в воде при температуре 18—20° С. Число циклов, которое выдерживают образцы без повреждения глазури, характеризует ее качество в условиях влажностного расширения.

Метод пластинок. Из керамической массы формуют образцы площадью (15×170) см², толщиной средней части 3 мм и концевых участков 6—7 мм. Среднюю часть пластинки после первого обжига (55 мм) покрывают глазурью толщиной 3—4 мм и обжигают по заданному режиму. Если глазурь при охлаждении сжимается больше, чем черепок, то глазурованная часть пластинки становится вогнутой; если глазурь сжимается меньше, чем черепок — выпуклой. При равенстве или достаточной близости КТР черепка и глазури образец практически не деформируется. При обжиге пластинок необходимо непрерывно наблюдать за их поведением. Для этого используют микроскопическую трубу с окулярной микроскопической шкалой, позволяющей учитывать собственную деформацию образца.

Глава 12

КОНТРОЛЬ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ИЗДЕЛИЙ

В таблице описаны методы контроля эксплуатационных свойств фарфоровых, фаянсовых и майоликовых изделий, применяемых в производстве тонкой керамики.

Контроль эксплуатационных свойств изделий

Вид изделий и контролируемые параметры	Метод	Аппаратура и реактивы	Методика определения
1	2	3	4
		Габарит	
Любые изделия: диаметр изделий круглой формы, размеры большой и малой осей изделий овальной формы, толщина черепка	Непосредственное измерение (ОСТ 17-84—71, РСТ УССР 1211—68)	Измерительный инструмент, обеспечивающий точность до 1 мм	—
Тарелки: диаметр	Метод ГИКИ	Измерительный инструмент ГИКИ	Тарелку устанавливают на площадку прибора и фиксируют ее щитками. Высотомеры располагают у противоположных краев тарелки так, чтобы измерительная линейка проходила через центр. В местах пересечения измерительной линейки с высотомерами определяют диаметр
высота	То же	Высотомер	—
глубина	»	Глубиномер	—
угол наклона борта	»	»	Подвижные планки передвигают по пазам линейки и каретки так, чтобы указатели плотно прилегали к борту. Угол наклона борта определяют по шкале
		Вместимость	
Полые и глубокие тарелки	Непосредственное измерение	Мерный цилиндр	Изделие заполняют водой до верхнего края (чайники, кофейники — до шарнира). Воду переливают в мерный цилиндр. При измерении глубоких тарелок их заполняют водой ниже наружного края на 25 мм

1	2	3	4
		Деформация	
Изделия: плоские	ОСТ 17-84—71	Набор ступенчатых линеек, измерительный клин	Изделие опрокидывают вверх дном и прижимают к плите или стеклу. Измерительный клин вставляют в щель между краем изделия и плоскостью плиты. Деформацию, мм, определяют по максимальному зазору. Ступенчатые линейки служат для определения сортности изделий. Первая ступенька соответствует II, вторая — III сорту, третья — браку.
»	—	Профилограф ГИКИ	Определяют деформацию всего профиля тарелки. Тарелку устанавливают на турнетку. Подвижную стрелку фиксируют на делении, соответствующем диаметру тарелки. Вертикальную стойку индикаторной головки закрепляют в рабочем положении. Профиль тарелки снимают, медленно поворачивая турнетку на один оборот
полые	ОСТ 17-84—71	Измерительный инструмент, обеспечивающий точность до 0,1 мм	По разности максимального и минимального диаметров изделия
обжигаемые на ножках	—	Штангенциркуль	Измеряют диаметры по верхнему краю изделий. См. формулу (1)*
обжигаемые на бомзе	—	Конус, измерительная пластинка	Внутрь изделия вставляют гипсовый конус. Зазор между краем изделия и конусом по измерительной пластинке показывает деформацию, мм

* Формулы для расчета даны в примечании к таблице.

1	2	3	4
Вазы на высокой ножке	ОСТ 17-84—71	Измерительный инструмент, обеспечивающий точность до 0,1 мм, стекло или плита	Измеряют разности максимальной и минимальной высот края изделий, установленных на ровную поверхность (стекло или плиту)
		Цвет (белизна)	
Любые изделия	ОСТ 17-84—71	Эталоны белизны (одна сторона их покрыта глазурью)	Сравнивают с эталонами белизны
То же	ОСТ 17-84—71, арбитражный	Фотометрический измеритель белизны системы ГИКИ	Из дна изделия вырезают плоскопараллельные плитки размерами 30×50 мм; глазурованная поверхность их должна быть ровной, гладкой, без изъянов. В оконцах прибора укрепляют две пластинки — баритовую и испытываемую, включают лампу, находящуюся внутри прибора, и, вращая рукоятку винта, передвигают ее до тех пор, пока стрелка гальванометра не займет нулевое положение, после чего лампу выключают. Белизну находят по шкале прибора
		Просвечиваемость	
Любые изделия	ОСТ 17-84—71	Электролампа мощностью 100 Вт	Осматривают изделия против дневного рассеянного света или электролампы мощностью 100 Вт на расстоянии 1 м, при этом должен просматриваться силуэт пальцев с обратной стороны

1	2	3	4
Любые изделия	—	Шаровой фотометр ФМШ-56 или ФМШ-56м с фильтром № 1	Методом прессования из пластичной массы изготавливают образцы размерами не менее 30×30 мм, толщиной 0,5—3 мм (с интервалом 0,5 мм). Далее по инструкции прибора. См. формулу (2)
Механическая прочность			
Плоские изделия	ОСТ 17-84—71	Бумага	120 тарелок (блюдец), через одну переложенные бумагой, укладывают в стопку так, чтобы края изделий не касались. Нижние изделия не должны разрушаться через 5 суток
Сопротивление удару: по дну	—	Прибор ГИКИ	Изделие устанавливают на остроконечные опоры. При включении в сеть электромагнит на своем сердечнике удерживает стальной шарик. При разрыве цепи шарик падает на дно изделия. Предельное сопротивление удару рассчитывают по максимальной высоте падения шарика, вызвавшего полное разрушение. См. формулу (3)
по краю	—	Маятниковый прибор	Тарелку устанавливают на площадку прибора так, чтобы перед началом испытаний край шайбы молотка касался края изделия. Последовательно поворачивая тарелку, по краю наносят 8—10 ударов. См. формулу (4)

1	2	3	4
Приставные детали	ОСТ 17-84—71	Влажный, кварцевый песок массой в 2—2,5 раза, превышающей массу воды, заполняющей объем изделия	Объем изделия заполняют влажным кварцевым песком, после чего изделие приподнимают за ручку или носик. Деталь не должна отламываться
Термостойкость			
Любые изделия	ОСТ 17-84—71	Термостат	Изделие помещают в термостат, предварительно нагретый до $t = 100^\circ$ C, и нагревают до $t = 110^\circ$ C, выдерживают 10 мин, после чего изделие быстро вынимают и погружают на 10 мин в подкрашенную фуксином воду температурой 16° С. Испытание продолжают до разрушения образца, каждый раз повышая температуру на 10° С и насухо вытирая образец
Пористость			
То же	ОСТ 17-84—71, по водопоглощению	Термостат, эксикатор, весы с точностью до 0,01 г, водяная баня, полотенце	Черепки изделий размером 20 30 мм в поперечнике, торцы которых освобождены от глазури, высушивают в термостате до постоянной массы при $t = 100$—120° C, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Кипятят на водяной бане в течение 4 ч и оставляют в воде на 24 ч. Остывшие образцы обтирают увлажненным полотенцем и взвешивают (P_1). Испытывают не менее пяти образцов. См. формулу (5)

Правильность монтирования деталей

1	2	3	4
Детали (носик, ручка), не находящиеся в диаметрально противоположном положении	ОСТ 17-84—71	Прибор ГИКИ	В изделие вставляют гипсовую подставку, а в паз подставки — линейку. Поворачивая подставку с линейкой, устанавливают нулевое деление шкалы против середины одной из приставных деталей. Затем, не поворачивая подставки, стрелку устанавливают одним концом против середины второй детали, тогда противоположный конец стрелки покажет угол смещения второй детали по отношению к первой
Деталь, находящаяся в месте приставки в нормальном положении, своей свободной частью отклонена в сторону и образует с плоскостью некоторый угол	ОСТ 17-84—71	» ГИКИ	Установив в изделие гипсовую подставку, вкладывают в нее вторую линейку и определяют угол отклонения детали от вертикальной плоскости. Линейку устанавливают так, чтобы ось вращения стрелки совпадала с серединой детали в месте приставки. Один конец стрелки направляют на середину детали, другой показывает на шкале угол отклонения детали. Для чашек используют малую стрелку
Деталь, приставляемая двумя лапками (ручка), приставлена невертикально	ОСТ 17-84—71	» ГИКИ	Вторую линейку устанавливают так, чтобы ось вращения стрелки проходила через центр изделия. Поворачивая подставку, устанавливают стрелку так, чтобы одним концом она была

1	2	3	4
			направлена на нулевое деление шкалы, а вторым — на крайнюю справа точку верхней лапки прибора. Затем, не поворачивая подставки, стрелку устанавливают на крайнюю справа точку нижней лапки и по шкале отсчитывают отклонение. Лапки по ширине должны быть одинаковыми

Угол наклона чайника при выпадении крышки

1	2	3	4
Чайник	ОСТ 17-84—71	Прибор ГИКИ	Крышку ящика прибора устанавливают вертикально, а изделие — в паз на площадке и закрепляют резиновыми петлями. Затем площадку медленно поднимают до тех пор, пока не выпадет крышка. По указателю находят угол наклона изделия в градусах, при котором выпадает крышка

Твердость глазурного слоя

1	2	3	4
Любые изделия	Метод Бринелля	Прибор ГИКИ	Из дна изделия выпиливают (отбивают) пластинку размерами 30×20 мм, толщиной около 5 мм. Плоскости пластинки должны быть параллельны. Пластинку кладут на металлический столик прибора, опускают рычаг. Шарик выдавливает на пластинке сферическую ямку. Рычаг поднимают, после чего столик с пластинкой передвигают на некоторое расстояние и производят последовательно 10 надавливаний. См. формулу (6)

1	2	3	4
Любые изделия	—	Прибор ПМТ-3	Готовят образец, покрытый глазурью, или берут часть изделия. Образец пластилином прикрепляют к подставке прибора и помещают под ручной пресс. Верхней поверхности образца придают горизонтальное положение. Затем подставку с образцом помещают на предметный столик микроскопа. Предметный столик поворачивают на 180°, и образец подводят под острие алмазной пирамидки. На площадку механизма нагружения кладут груз $P = 50$ г и вдавливают в глазурный слой алмазную пирамидку, создавая углубление квадратной формы. Под микроскопом измеряется диагональ отпечатка. Производят 5 7 отпечатков. См. формулу (7)
		Кислотостойкость	
Фарфоровые и фаянсовые изделия, покрытые бессвинцовой глазурью		3%-ный раствор HCl	Изделие обрабатывают 3%-ным раствором HCl в течение 24 ч при $t = 20°$ С
Майоликовые изделия, покрытые свинцовой глазурью	—	3%-ный раствор CH_3COOH	То же, в уксусной кислоте при кипячении в течение 30 мин. Затем изделие вытирают и осматривают

1	2	3	4
		Содержание свободного свинца	
Фаянсовые и майоликовые изделия, покрытые свинцовой глазурью	-	4%-ный раствор CH_3COOH, HNO_3, H_2SO_4, C_2H_5OH. Фарфоровая посуда, водяная баня, плотный фильтр, бунзеновская горелка	В фарфоровую посуду наливают 600 мл CH_3COOH, помещают в нее изделие и кипятят под часовым стеклом 3 ч. Раствор сливают и выпаривают до объема 50—75 мл. В горячий раствор в течение 30 мин пропускают сероводород; осадок сернистого свинца отфильтровывают, промывают водой, а затем растворяют HNO_3. Раствор выпаривают на водяной бане досуха и обрабатывают H_2SO_4. Затем еще раз выпаривают до появления паров серного ангидрида, после чего прибавляют 30 мл воды и 30 мл C_2H_5OH. Через 12 ч осадок отфильтровывают через плотный фильтр и прокаливают на слабом пламени бунзеновской горелки. Количество сернокислого свинца пересчитывают на оксид свинца и делят на площадь поверхности изделия, см²
		Щелочеустойчивость	
Любые изделия	—	4%-ный раствор Na_2CO_3	Изделия кипятят в течение 3 ч в Na_2CO_3, доливая раствор для сохранения постоянного объема. Охлаждают 15 ч, промывают, вытирают досуха и осматривают изменение блеска и внешнего вида глазури

1	2	3	4
Химическая стойкость красок			
Любые изделия		0,75%-ный раствор HCl и 5%-ный раствор Na_2CO_3, сосуд с обратным холодильником	Подбирают три черепка с одинаковыми рисунками, почти (или полностью) не отличающиеся тоном и блеском. Один черепок погружают в 0,75%-ный раствор HCl на холоду, а другой — в 5%-ный раствор Na_2CO_3 в сосуд с обратным холодильником и кипятят. После 3 часовой обработки черепки промывают водой, слегка вытирают и сравнивают с третьим, не испытывавшимся черепком
Наличие открытых (незаглазурованных) трещин			
Майоликовые изделия	РТУ УССР 1211—68	Деревянная палочка	Легко постукивают по изделию деревянной палочкой на весу. Дребезжащий звук свидетельствует о наличии трещин
Прочность соединения глазурей с ангобом и ангоба с черепком			
Майоликовые изделия	РТУ УССР 1211—68	Нож	Откалывают глазурь и ангоб ножом
Качество глазурованных поверхностей			
Любые изделия	Метод УНИИСП	Прибор ПКГ	Образец приклеивают к площадке прибора и с помощью столика Федорова наклоняют к себе на 21°. Производят грубую наводку на резкость. В поле зрения видоискателя фотоаппарата должен быть виден яркий световой зайчик. Производят точную наводку на резкость и наблюдают или фотографируют поверхность. На фотоотпечатках с помощью измерительной шкалы определяют количество кратеров, приходящееся на единицу поверхности. Классификация кратеров по размерам, мкм: менее 100 (усредненный диаметр 50), от 100 до 200 (усредненный диаметр 150), от 200 до 300 (усредненный диаметр 250) и свыше 300 (усредненный диаметр 350). Рассчитывают отношение площади, занимаемой кратерами, к поверхности образца. См. формулу (8)

Примечание.

$$E = \frac{D_0 - D_М}{D_Н} 100, \quad (1)$$

где D_0, $D_М$, $D_Н$ — наибольший, наименьший и нормальный диаметры края изделий,

$$\tau = \frac{\Phi}{\Phi_0} 100, \quad (2)$$

где Φ, Φ_0 — световой ток, соответственно прошедший через черепок и падающий на него;

$$W = PH, \quad (3)$$

где P — масса шарика, г;
H — высота падения шарика, см;

$$W = LP(1 - \cos\alpha), \quad (4)$$

где L — длина маятника, м;
P — масса молотка, г;
α — угол подъема, град;

$$W = \frac{P_1 - P}{P} 100, \quad (5)$$

где W — водопоглощение, %;

$$H = \frac{P}{2\pi r\left(r - \sqrt{R^2 - r^2}\right)}, \quad (6)$$

где R — радиус шарика, мм;
r — радиус ямки, мм;

$$H = \frac{P}{F} = \frac{1880 \cdot 10^9 P}{d^2}, \quad (7)$$

где F — боковая поверхность отпечатка, мкм²;
$1880 \cdot 10^9$ — постоянный коэффициент;
d — длина диагонали, мм;

$$\Gamma = \frac{\sum S_К}{S_{обр}}, \quad (8)$$

где $S_К$ — площадь кратеров;
$S_{обр}$ — площадь образца.

УКАЗАТЕЛЬ ЛИТЕРАТУРЫ

Айвазов Б. В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. М., «Высшая школа», 1973. 263 с.

Барковский В. Ф., Горелик С. М., Городенцева Т. Б. Физико-химические методы анализа. М., «Высшая школа», 1972. 344 с.

Воскресенский П. И. Техника лабораторных работ. М., «Химия», 1973. 534 с.

Воробьев В. А. Лабораторный практикум по общему курсу строительных материалов. М., «Высшая школа», 1972. 296 с.

Горбунов Н. И. Высокодисперсные минералы и методы их изучения. М., Изд-во АН СССР, 1963. 300 с.

Еременко С. И., Екимов В. К. Способ контроля параметров вязких жидкостей. Авт. свид. № 331812. — «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1972, № 10.

Комская М. С. Применение физико-химической механики дисперсных систем для контроля процессов производства на фарфоровых заводах. Киев, изд-во УкрНИИНТИ, 1967. 50 с.

Комская М. С., Долин А. И., Колотий П. В. Новые методы контроля переработки керамических масс. Киев, «Будiвельник», 66 с.

Комская М. С. и др. Устройство для определения текучести. Авт. свид. № 328372. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1972, № 6.

Комская М. С. и др. Устройство для определения текучести вязких материалов. Авт. свид. № 328373. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1972, № 6.

Комская С. С., Колотий П. В., Амлинский Л. З. Способ измерения вязкости в потоке. Авт. свид. № 338824. — «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1972, № 16.

Комська М. С., Фесько Ж. С. Прискорений метод визначення гранулометричного складу шликерiв. — «Легка промисловiсть», 1963, № 1, с. 84—86.

Круглицкий Н. Н. Основы физико-химической механики. Т. 1, Киев, «Вища школа», 1975. 276 с.

Круглицкий Н. Н. Основы физико-химической механики. Т. 2. 1976. 207 с.

Левин П. А. Определение золота в красках-препаратах. — «Стекло и керамика», 1963, № 1, с. 34 36.

Левин Д. И., Басин Е. В. Способ измерения белизны фарфора. Авт. свид. № 317960. — «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1971, № 34.

Лукин Е. С., Андрианов Н. Т. Технический анализ и контроль производства керамики. М., Стройиздат, 1975. 272 с.

Нагибин Г. В. Лаборант керамического производства. М., «Высшая школа», 1972. 199 с.

Ничипоренко С. П., Абрамович М. Д., Комская М. С. О формировании керамических масс в ленточных прессах. Киев, «Наукова думка», 1971, 72 с.

Овчаренко Ф. Д. и др. Исследования в области физико-химической механики дисперсий глинистых минералов. Киев, «Наукова думка», 1965. 189 с.

Овчаренко Ф. Д., Нечипоренко С. П., Валицкая В. М. Об определении величины набухания глин. — «Коллоидный журнал», XXIV, вып. 1, 1962.

Справочник по производству строительной керамики. Т. 1, М., Госстройиздат, 1961, с. 58—172.

Справочник химика. Т. 4. Л., «Химия», 1965. 920 с.

Технологические инструкции по производству хозяйственной посуды. М., ЦНИИТЭИлегпром, 1971. 59 с.

Тихонов В. А. и др. Практикум по химии кремния и физической химии силикатов. Львов, изд-во Львовского университета, 1965. 289 с.

Эйтель В. Физическая химия силикатов. М., ИЛ, 1962. 1055 с.

Юрчак И. А., Августиник А. И., Запорожская А. С. Методы исследования и контроля в производстве фарфора и фаянса. М., «Легкая индустрия», 1971. 431 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Перечень фарфоровых, фаянсовых и майоликовых заводов страны

Наименование завода	Месторасположение завода	Год основания	Товарный знак
1	2	3	4
Бакинский фаянсовый завод	г. Баку, АзССР	—	
Барановский фарфоровый завод имени В. И. Ленина	пос. Барановка, Житомирская область, УССР	1802	
Береговский майоликовый завод	г. Берегово, Закарпатская область, УССР	1967	
Башкильский фарфоровый завод	с. Медведовское, Челябинская область, РСФСР	1973	

1	2	3	4
Богдановичский фарфоровый завод	г. Богдановичи, Свердловская область, РСФСР	1973	
Бориславский фарфоровый завод	г. Борислав, Львовская область, УССР	1964	Общепит
Будянский фаянсовый завод «Серп и молот»	с. Буды, Харьковская область, УССР	1867	Буди
Васильковский майоликовый завод	г. Васильков, Киевская область, УССР	1927	
Владивостокский фарфоровый завод	г. Владивосток, Приморский край, РСФСР	1971	
Городницкий фарфоровый завод	пос. Городница, Житомирская область, УССР	1799	

1	2	3	4
Дмитровский фарфоровый завод	с. Вербилки, Московская область, РСФСР	1766	
Довбышский фарфоровый завод	г. Довбыш, Житомирская область, УССР	1855	Довбиш
Дулевский фарфоровый завод имени газеты «Правда»	г. Ликино-Дулево, Московская область, РСФСР	1832	Дулево
Дружковский фарфоровый завод	г. Дружковка, Донецкая область, УССР	1971	
Ереванский фаянсовый завод	г. Ереван, АрмССР	1948	
Каменно-Бродский фаянсовый завод	пос. Каменный Брод, Житомирская область, УССР	1875	К-Брід

1	2	3	4
Киевский экспериментальный керамико-художественный завод	г. Вишневый, Киевская область, УССР	1924	
Кировабадский завод	г. Кировабад, АзССР	1972	
Коростенский фарфоровый завод имени Ф. Э. Дзержинского	г. Коростень, Житомирская область, УССР	1903	
Краснодарский фарфоро-фаянсовый завод «Чайка»	г. Краснодар, РСФСР	1959	Краснодар
Кузяевский фарфоровый завод	Пос. Ново-Харитоново, Московская область, РСФСР	1824	
Ленинградский фарфоровый завод имени М. В. Ломоносова	г. Ленинград, РСФСР	1744	

1	2	3	4
Маньковский майоликовый завод	пос. Маньковка, Черкасская область, УССР	-	
Минский фарфоровый завод	г. Минск, БССР	1870	
Октябрьский завод керамической плитки и фарфоровых изделий	Башкирская АССР		
Полтавский фарфоровый завод	г. Полтава, УССР	1964	
Полонский завод художественной керамики	г. Полонное, Хмельницкая область, УССР		
Полонский фарфоровый завод	То же	1890	
Прокопьевский фарфоровый завод	г. Прокопьевск, Кемеровская область, РСФСР	1973	

1	2	3	4
Рижский фарфоровый завод	г. Рига, ЛатвССР	1843	RPR RIGA
Самаркандский фарфоровый завод	г. Самарканд, УзССР	1973	
Саракташский фарфоровый завод	ст. Саракташ, Оренбургская область, РСФСР	—	
Синельниковский фарфоровый завод	г. Синельниково, Днепропетровская область, УССР	1965	СФЗ

1	2	3	4
Сумской фарфоровый завод	г. Сумы, УССР	1964	С
Ташкентский фарфоровый завод	г. Ташкент, УзССР	1965	ТС
Тернопольский фарфоровый завод	г. Тернополь, УССР	1964	ТФ
Фаянсовый завод имени М. И. Калинина	г. Конаково, Калининская область, РСФСР	1809	ЗиК
Фарфоровый завод «Пролетарий»	пос. Пролетарий, Новгородская область, РСФСР	1884	

1	2	3	4
Фарфоровый завод «Красный фарфорист»	г. Чудово, Новгородская область, РСФСР	1900	
Фарфоровый завод «Первомайский»	пос. Песочное, Ярославская область, РСФСР	1884	
Хайтинский фарфоровый завод	пос. Мишелевка, Иркутская область, РСФСР	1869	
Целиноградский фарфоровый завод	г. Целиноград, КазССР	1942	
Южно-Уральский фарфоровый завод	г. Южно-Уральск, Челябинская область, РСФСР	1963	

Перевод единиц измерения физических величин из метрической системы в единицы СИ дан в приложении 2 (рис. 1—6).

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

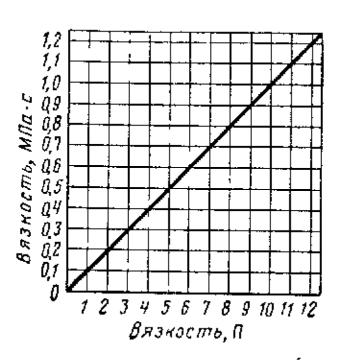


Рис. 1. График для пересчета динамической вязкости, П в МПа·с

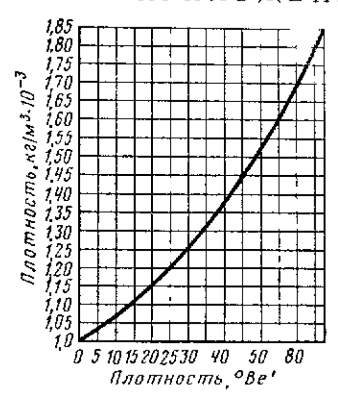


Рис. 2. График для пересчета плотности, °Ве' в кг/м³

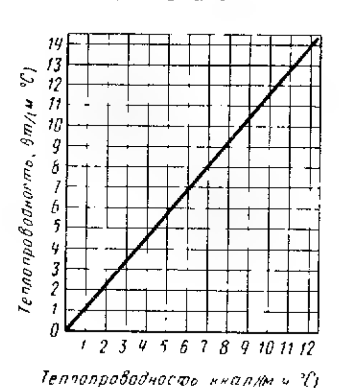


Рис. 3. График для пересчета теплопроводности, ккал/(м·ч·°С) в Вт/(м·°С)

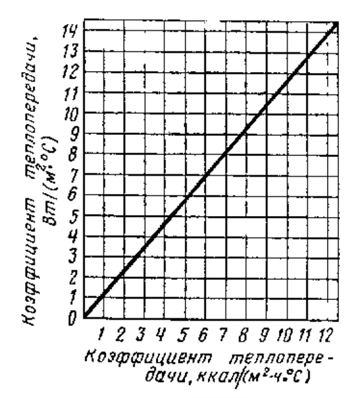


Рис. 4. График для пересчета коэффициента теплопередачи, ккал/(м²·ч·°С) в Вт/(м²·°С)

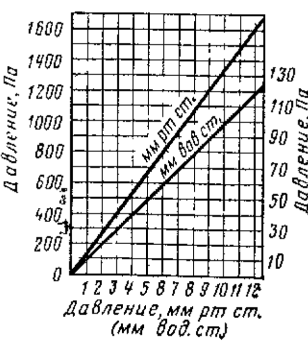


Рис. 5. График для пересчета давления, мм рт. ст. и мм вод. ст. в Па

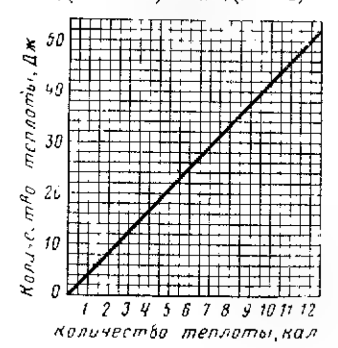


Рис. 6. График для пересчета количества теплоты, кал в Дж

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

ОГЛАВЛЕНИЕ